

2P101

EcCIC 対向輸送体におけるプロトン移動経路に関する密度汎関数計算

(三重大院工) ○三谷 昌輝・吉岡 泰規

Density Functional Study on Proton Transfer Pathway of the EcCIC Antiporter

(Mie Univ.) ○Masaki Mitani, Yasunori Yoshioka

【序】膜貫通タンパク質である CIC 対向輸送体は、塩化物イオンとプロトンを細胞の内と外へ逆方向に 2 : 1 で交換する。大腸菌由来の EcCIC 対向輸送体では、外側と内側の 2 つのグルタミン酸残基 (E148 と E203) がプロトン輸送に関与していると考えられている (図 1)。

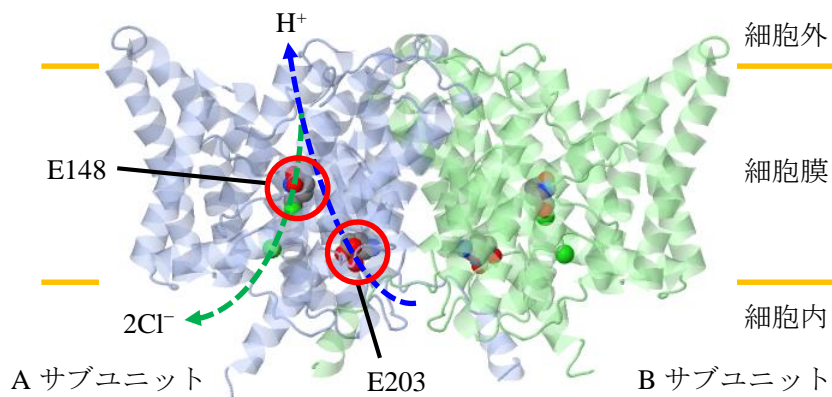


図 1. EcCIC 対向輸送体の X 線構造 (PDB ID: 1OTS)

X 線構造解析から、塩化物イオン結合サイトは S_{ext} , S_{cen} , S_{int} の 3 箇所があり、その占有状態と対応してグルタミン酸残基の側鎖が回転し、out, ext, cen の配向をとることが確認されている (図 2)。

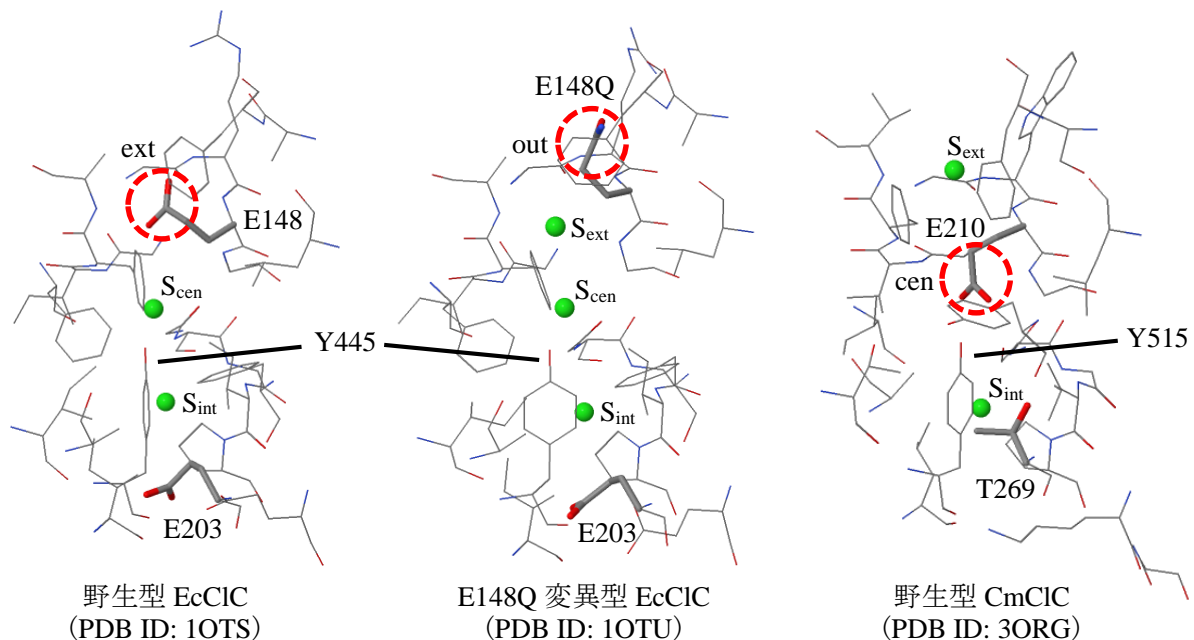


図 2. CIC 対向輸送体の塩化物イオン結合サイトの X 線構造

EcCIC 対向輸送体では、プロトンは細胞内→E203→E148→細胞外と輸送されるが、イオン輸送機構の詳細は未だに不明である。これまでに、E203→E148 のプロトン移動に対して、E148 が cen 配向でプロトン移動するモデル [1] と ext 配向でプロトン移動するモデル [2] が提案されている。

本研究では、提案された2つのモデルに対して、プロトン移動の前後の構造を密度汎関数計算により決定し、相対安定性の観点からモデルの妥当性を検討する。

【計算】1OTSのX線構造からE148→E203経路の周辺のアミノ酸残基(Aサブユニット:G106, S107, G108, I109, P110, E113, G146, R147, E148, G149, L186, A189, F190, F199, E203, F348, G355, I356, F357, A358, I402, A404, Y445, I448; Bサブユニット:R28)を取り出し、ペプチド結合を水素原子で終端してモデル分子とした。E113とE203の側鎖は水素結合する距離に位置しているため、E113の側鎖はプロトン化した。また、 S_{ext} と S_{int} を占有する塩化物イオンの周囲に水分子を追加した。

提案された2つの輸送サイクル[1,2]をモデル1及び2とする。モデル1では、塩化物イオンが S_{ext} と S_{int} を占有しE148がcen配向の状態、E203からE148へプロトン移動するが、移動過程の詳細については何も述べられていない。モデル2では、まず、塩化物イオンが S_{cen} と S_{int} を占有しE148がout配向の状態、E203からのプロトン移動によりY445に水素結合したオキシニウムイオンが形成される。次に、E148がext配向の状態へ変化して、 $H_3O^+ \rightarrow Y445 \rightarrow Cl^- (S_{cen})$ のプロトン移動により塩化水素が生成し、その後、塩化水素からE148へプロトン移動する。

プロトン輸送におけるY445の役割は明らかになっておらず、プロトン移動に関与するという考え方と関与しないという考え方がある。そこで、モデル1に対しては、プロトンがY445を経由する間接移動と経路しない直接移動を検討した。モデル2において、E203からのプロトン移動は水分子を介して起こると考えられており、モデル1及び2のプロトン移動経路として4個の水分子を追加した(図3)。

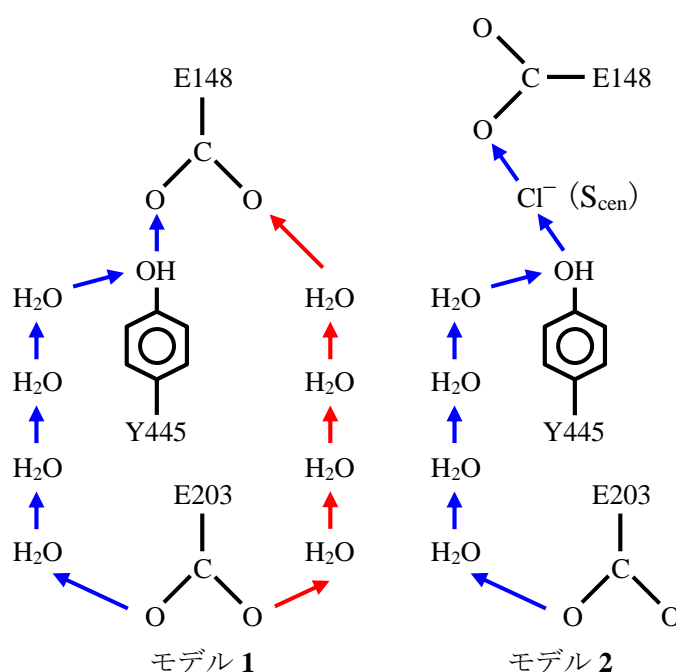


図3. EcClC 対向輸送体のプロトン移動モデル

本研究では、モデル1のE203がプロトン化した構造(プロトン移動前)とE148がプロトン化した構造(プロトン移動後)、及び、モデル2のY445にオキシニウムイオンが結合した構造(プロトン移動前)と塩化水素が生成した構造(プロトン移動後)の最適化を実行している。密度汎関数計算にはB3LYP汎関数を用い、基底関数には6-31+G*(Cl)と6-31G*(C, O, N, H)を適用した。構造最適化の際に、ペプチド結合を終端する水素原子の位置を固定するとともに、ペプチド主鎖の原子(N, C_{α} , C)も1OTSのX線構造の位置に固定した。

【結果】構造最適化の途中段階であるが、4個の水分子により、E203とY445及びE203とE148を水素結合で連結した構造が可能である。各モデルとも、プロトン移動により安定化する。相対安定性はモデル1(直接移動) < モデル1(間接移動) < モデル2であり、E148がcen配向の状態プロトンが移動することが示唆される。結果の詳細は、発表当日に報告する。

[1] L. Feng, E. B. Campbell, Y. Hsiung, R. MacKinnon, *Science*, **330**, 635-641 (2010).

[2] G. Kieseritzky, E. W. Knapp, *J. Biol. Chem.*, **286**, 2976-2986 (2011).

2P102

KcsA カリウムチャンネルのキャビティーにおける
金属イオン移動に関する密度汎関数計算
(三重大院工) ○伊藤 瑞紀, 三谷 昌輝, 吉岡 泰規
A Density Functional Study on Translocation of Metal Ions
in the Cavity of the KcsA Potassium Channel
(Mie Univ.) ○Mizuki Itoh, Masaki Mitani, Yasunori Yoshioka

【序】カリウムチャンネルは、イオン半径の大きい K^+ イオンを選択的に透過させるが、イオン半径の小さい Na^+ イオンはほとんど透過させない。チャンネル蛋白質は、図 1 に示すように、ゲート、キャビティー、選択フィルターの領域に区分される。金属イオンは、ゲートからチャンネル内に入り、キャビティーで水和により安定化し、脱水和して選択フィルターを通り抜け、細胞外へ出ていく。

これまでに、放線菌由来の KcsA カリウムチャンネルに対して、 K^+ イオン及び Na^+ イオンを含む X 線構造が報告されている(図 2) [1, 2]。1K4C, 1K4D, 2ITC の構造は、それぞれ、 K^+ イオンのみ、 $[K^+] < [Na^+]$ 、 Na^+ イオンのみの溶液から得られた結晶構造である。これらの X 線構造において、キャビティーの Center 位置と Top 位置に金属イオンが観測されているが、Upper 位置も金属イオンの安定位置の可能性があると示唆される。Center 位置の金属イオンは、上と下の 4 個ずつの水分子(W1 と W2)により取り囲まれている。

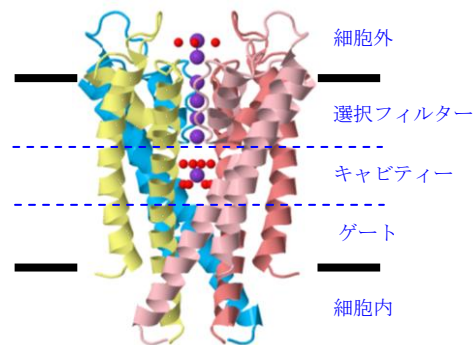


図 1. KcsA カリウムチャンネルの X 線構造 (PDB ID: 1K4C)

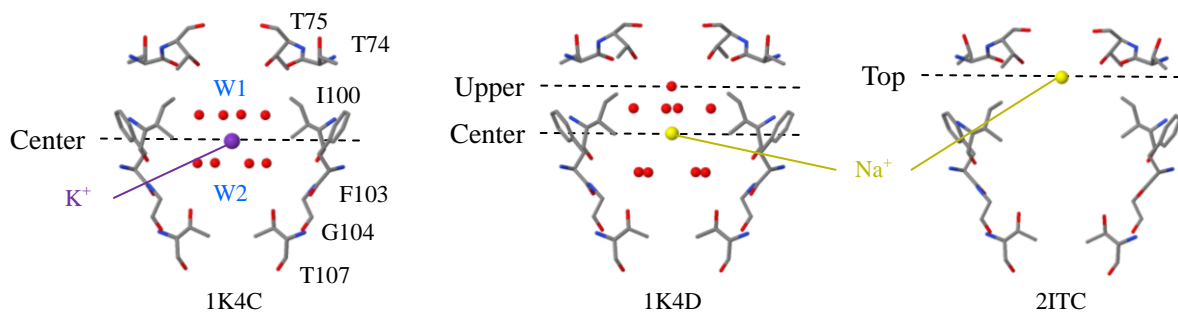


図 2. KcsA カリウムチャンネルのキャビティーの X 線構造 (PDB ID: 1K4C, 1K4D, 2ITC)

KcsA カリウムチャンネルは、分子動力学計算による研究がほとんどであり、量子化学計算による検討はあまり行われていない。近年、Hartree-Fock 計算により決定した金属イオンの水和構造が報告された[3]。 K^+ イオンは Center 位置と Top 位置で安定構造が得られており X 線構造と対応しているが、 Na^+ イオンはチャンネル軸からずれた Top 位置のみで安定構造が得られており X 線構造と対応していない。また、この研究では金属イオンの移動過程については検討されていない。本研究では、密度汎関数計算により、 K^+ イオン及び Na^+ イオンの水和構造と Center 位置から Top 位置までの移動過程を検討した。

【計算】キャビティーのモデル分子は、1K4C の X 線構造から取り出した T74, T75, I100, F103, G104, T107 のアミノ酸 4 量体で構成し、水素原子を追加した。金属イオンに配位する下部の 4 個の水分子

子(W2)は周囲のアミノ酸と直接水素結合できない位置にあるため、第二水和殻として8個の水分子を考慮し、キャビティー内の水分子は16個とした。金属イオンがCenter, Upper, Top位置にある安定構造を検討し、Center位置→Upper位置→Top位置の金属イオン移動に対する遷移状態を探索している。密度汎関数計算にはB3LYP法を適用し、6-31G*(K⁺, Na⁺, O)と3-21G(C, N, H)の基底関数を用いて構造最適化を行い、6-31+G*(O)と6-31G*(K⁺, Na⁺, C, N, H)の基底関数を用いて相対エネルギーを評価した。ペプチド結合の切断部位に追加した水素原子(図3に水色で示す)は固定し、他の全ての原子に対して構造最適化を実行した。

【結果と考察】K⁺イオン及びNa⁺イオンの両方に対して、Center, Upper, Top位置の安定構造が得られた(図3)。Center, Upper, Top位置は、1K4CのX線構造で観測されたK⁺イオンのチャンネル軸方向の位置を基準として、-0.497, 3.517, 4.300 Å(K⁺イオン)及び-0.490, 2.889, 5.014 Å(Na⁺イオン)である。

水分子は、上から4個、8個、4個の水分子同士で水素結合して環構造を形成し、第一水和殻の水分子はアミノ酸でなく水分子と水素結合する。

安定構造における金属イオンの配位距離を表1に示す。K⁺イオンは、Center位置で水分

子による8配位、Top位置で水分子による4配位、Upper位置で水分子とT75の水酸基による8配位となる。Na⁺イオンは、Center位置で水分子による6配位、Top位置で水分子による4配位、Upper位置でT75の水酸基による4配位となる。

Center, Upper, Top位置の相対エネルギー

(kcal/mol)は、K⁺イオンでは0.0(Center) < 10.4(Upper) > 9.7(Top)、Na⁺イオンでは0.0(Center) < 17.4(Upper) < 21.0(Top)である。K⁺イオンとNa⁺イオンで、Top位置の安定性に違いが生じ、エネルギー障壁はNa⁺イオン移動がK⁺イオン移動より大きくなると予測される。

発表当日は、遷移状態とエネルギー障壁についても報告する予定である。

【参考文献】

- [1] Y. Zhou, J. H. Morais-Cabral, A. Kaufman, R. MacKinnon, *Nature*, **414**, 43-48 (2001).
- [2] S. W. Lockless, M. Zhou, R. MacKinnon, *Plos Biol.*, **5**, 1079-1088 (2007).
- [3] A. Kariev, M. E. Green, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 1293-1298 (2008).

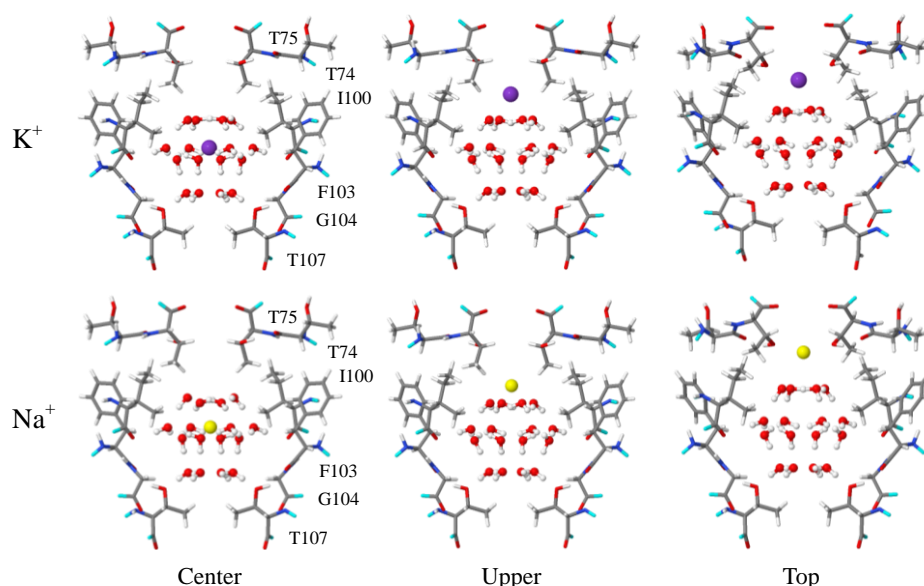


図3. 金属イオンがCenter, Upper, Top位置にある安定構造

表1. K⁺イオン及びNa⁺イオンと水分子またはT75の水酸基との配位距離(Å)

金属イオン位置	配位結合	K ⁺	Na ⁺
Center	M ⁺ -W1	2.841	2.516
	M ⁺ -W2	2.940	2.495
Upper	M ⁺ -W1	2.755	2.360
Top	M ⁺ -W1	2.850	3.399
	M ⁺ -OH	3.037	2.425

分子力学法によるDNAスピラベル系の 分子構造とエネルギー解析

(阪市大院理¹, 阪大産研², 阪大院基礎工³, FIRST⁴) ○山本 悟¹,
中澤 重顕^{1,4}, 杉崎 研司^{1,4}, 厚見 宙志², 前川 健典², 佐藤 和信^{1,4},
豊田 和男^{1,4}, 塩見 大輔^{1,4}, 中谷 和彦², 北川 勝浩^{3,4}, 工位 武治^{1,4}

Energy analysis and molecular structures of a spin-labeled DNA duplex as studied by molecular mechanics approach

(¹Graduate School of Science, Osaka City University; ²The Institute of Scientific and
Industrial Research, Osaka University; ³Graduate School of Engineering Science,
Osaka University; ⁴FIRST-JSPS)

○Satoru Yamamoto,¹ Shigeaki Nakazawa,^{1,4} Kenji Sugisaki,^{1,4} Hiroshi Atsumi,²
Kensuke Maekawa,² Kazunobu Sato,^{1,4} Kazuo Toyota,^{1,4} Daisuke Shiomi,^{1,4}
Kazuhiko Nakatani,² Masahiro Kitagawa,³ and Takeji Takui^{1,4}

【序】我々は開殻系分子中の電子スピンを活用した分子スピ量子コンピュータの開発[1]を目的とし、DNAスピラベル系の研究を行っている。これまでの研究で、2組のラジカルペアを挿入したDNAスピラベル系の立体構造を、パルス電子-電子二重共鳴(ELDOR)測定及び分子力学計算を実行することにより考察した。このDNAスピラベル系の構造は単一ではなく、

スピラベル近傍の局所構造が異なる複数の構造より構成されている。今回、分子力学法で見られたエネルギー差に着目し、立体構造の関係を明らかにした。構造間のエネルギー差に主な寄与をする静電項・溶媒項は、スピラベル近傍の電荷分布・表面積を直接反映し、立体構造を制御していることが分かった。

【実験】実験に用いたDNA(22塩基対)の概略及び2組のラジカルペアは、図1に示した[2]。凍結溶媒中、50KでDNAスピラベル系のQバンド4パルスELDOR測定を行った。パルスESR測定には40W TWTアンプを備えたブルカーバイオスピン社共同開発製QバンドELEXSYS E580分光装置を用いた。ELDOR測定により得られたTime domain profileは、DeerAnalysis 2006及びDEFit 4.1により解析し、距離分布を求めた(図2)。

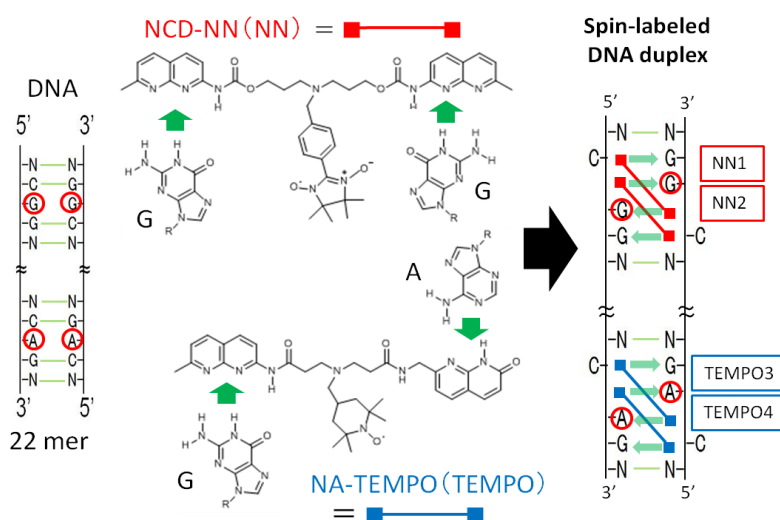


図1 DNAスピラベル系の分子構造

【計算条件】分子力学計算において、DNA スピンラベル系は、水溶液中 (GB/SA モデル) 下での MMFF 力場を採用し、構造最適化を行った。この際、ラジカル部位 N-O は、C=O 基で置き換えた。構造最適化には TNCG 法を用い、エネルギー変化が 0.01 kJ/mol 以下となった構造を安定構造と見なした。全ての操作は Macromodel/ Maestro 上で行った。DNA スピンラベル系の構造は、これまでの研究に基づき分子力学計算により決定された構造 A, B, C を用いた。構造 A は、6.5 nm 程度の異種ラジカル間距離を持つ構造であり、スピラベルのラジカル部位は DNA 二重鎖の外部に存在する (図 3A)。一方、構造 B では 1 つの TEMPO ラジカル部位を除く三つのラジカル部位が DNA 二重鎖の内部に存在し、構造 C では 2 つのラジカル部位が DNA 二重鎖の内部に存在し、これらの構造は 5 nm 程度の異種ラジカル間距離を持つ (図 3B, C)。構造 A, B, C の存在比は図 2 の距離分布における強度比との対応より、構造 B と C が主な構造で、構造 A はマイナーな構造である。

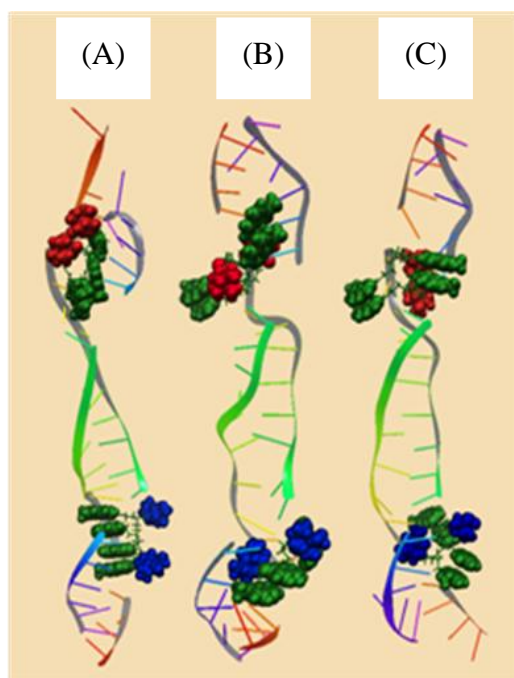


図 3 DNA スピンラベル系の立体構造

(A)構造 A, (B)構造 B, (C)構造 C
ラジカル部位は赤 (NN) と青 (TEMPO)、
水素結合部位は緑で示した。

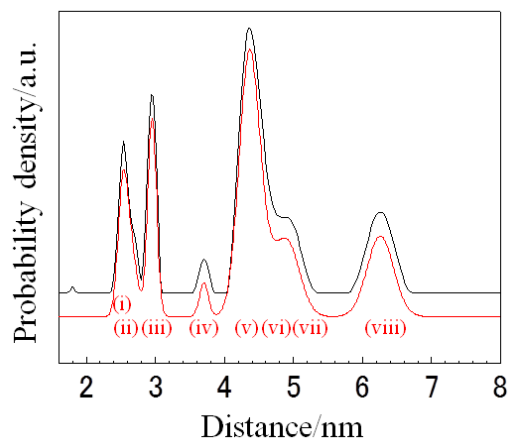


図 2 DeerAnalysis による距離分布。

黒線は実測、赤線はガウス関数による
フィッティングを示す。

【結果と考察】構造 A のエネルギーは-46016 kJ/mol, 構造 B のエネルギーは-46059 kJ/mol, 構造 C のエネルギーは-46057 kJ/mol であり、ELDOR 解析から得られた強度比と定性的に一致した。立体構造におけるエネルギー差は、溶媒エネルギーと静電エネルギーに大きく (>1000 kJ/mol) 依存した。溶媒エネルギーの符号は負であり、エネルギーの値は構造 A > 構造 B > 構造 C であった。これは、GB/SA モデルにおける SA 項の差であり、系の表面積が構造 A < 構造 B < 構造 C の順で大きくなることを意味する。この傾向は、DNA 二重鎖におけるスピラベル近傍の立体構造により解釈できる。構造 A では DNA 二重鎖の内部にスピラベルの水素結合部位が存在し、DNA 二重鎖外部に水素結合部位の存在する構造 B、C に比べて表面積が小さい。一方、構造 C は構造 B と比較して 1 つのラジカル部位が DNA 二重鎖の外側にあり、構造 B より表面積が大きい。以上により、構造と溶媒エネルギーの関係を説明できた。静電項と立体構造の関係についても当日発表する。

2P104 HIV プロテアーゼ複合体における QM/MM 計算による構造最適化
(筑波大学院・化) ○神立 倫明, 守橋 健二

Geometry optimization by the QM/MM calculation in HIV protease complexes
(Dept. of Chemistry, Univ. of Tsukuba) ○Kandatsu Tomoaki, Morihashi Kenji

[序]

人免疫不全ウイルス (HIV) が増殖する際, 感染した細胞に自身を構成するたんぱく質と RNA を作らせる。このたんぱく質はいくつかのたんぱく質をつないだ一本鎖の前駆体タンパク質を構成する。HIV-1 プロテアーゼはこの前駆体タンパク質を適切なサイズのたんぱく質に切断する役割があり, 切断後, 感染力のあるウイルスが導かれる。

HIV-1 プロテアーゼ阻害剤はタンパク質分解酵素に強く結合することでプロテアーゼの活動を阻害し, 感染力をなくすことで増殖を防ぐことができる。ただし阻害剤はプロテアーゼのアミノ酸側鎖に結合することが多く, アミノ酸を変異させることで耐性を得やすい⁽¹⁾という特徴がある。したがって, プロテアーゼに耐性を与えない阻害剤の開発が必要となる。

今回の研究では QM/MM 計算のうちの ONIOM 法⁽²⁾を用いて, 構造最適化を行い, HIV-1 プロテアーゼと阻害剤複合体の構造を求めた。

[計算方法]

阻害剤としてインディナビル, ロピナビル, DMP323, TMC114 を対象として計算を行った (図 1)。

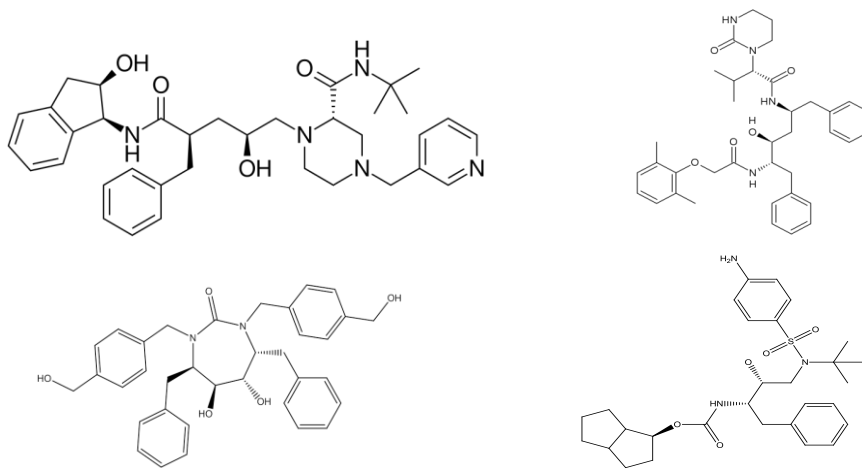


図 1 : インディナビル (左上) , ロピナビル (右上) ,
DMP323 (左下) , TMC114 (右下) の構造式

各阻害剤の初期構造として Protein Data Bank にある X 線構造解析により得られた構造を用いた。各構造には水素が付加されていなかったため Amber10 により水素を付加した。その後、Amber10 を用いて HIV-1 プロテアーゼの周りに構造水として水の溶媒和 (TIP3P) ボックスを配置した。この時、各構造に対し 7000-9000 個の水分子を配置した。次に系の電荷を中和するために、カウンターイオンとして DMP323 には Cl を 6 個、インディナビル、ロピナビル、TMC114 には Cl を 5 個、それぞれ配置した。

これらの構造に対して阻害剤、活性部位である ASP25, ASP125, さらに阻害剤の隣接残基である Asp29, Ile50, Asp129, Ile150 を QM 部位とし、その他の部位を MM 部位として ONIOM 計算による構造最適化を行った。構造最適化には Gaussian09 を用い、QM 部位は B3LYP/6-31G(d,p) を、MM 部位には Amber を用いた。Amber 力場は parm96 を用いた。

[計算結果]

X 線構造解析により得られた構造と最適化した構造の慣性主軸をあわせて、結合距離や結合角のズレがどの程度生じたかを調べた。また、複合体の最適化構造から阻害剤の構造のみを取り出し(1)、孤立した阻害剤だけを最適化した構造(2)と、X 線構造解析により得られた構造(3)について、エネルギーを比較した。ロピナビルについては、(2) > (1) > (3) の順にエネルギーが低くなった。図 2 にロピナビルの X 線構造解析により得られた構造(3)と ONIOM 法で最適化した構造(1)を示した。主鎖に対する環状構造の二面角に注目してみるとロピナビルの 4 つの環状構造のうち、右下の環状構造以外の二面角の変化は 3-4° とあまり変化が生じていなかったが、右下の環状構造の二面角の変化は 12-15° と X 線構造解析の構造のほうが鎖状構造に対して直角になっていた。これは隣接残基 Ile50 と水素結合しているロピナビルの酸素が右下の環状構造に結合していることが変化の原因であると考えた。



図 2: ロピナビルの X 線構造解析による構造 (左) と ONIOM 法で最適化した構造 (右)

[参考文献]

- (1) 岩田理子, 吉田慎哉, 原田寧, 日薬理誌, 132, 363-369 (2008).
- (2) K. Morokuma, Bull. Korean Chem. 24, 797-801 (2003).

2P105

制約密度汎関数計算を用いた極性溶媒中の分子内電子移動過程

(筑波大院・化) ○村岡 慧, 守橋 健二

Intramolecular electron transfer in polar solvents calculated by constrained density functional theory

(Dep. of Chem., Univ. of Tsukuba) ○Muraoka Satoshi, Morihashi Kenji

[序論]

対称構造を持つジニトロ芳香族化合物のラジカルアニオンは、二つのニトロ基間での分子内電子移動 (Electron Transfer, ET) 反応を起こすものがある。この反応は ESR スペクトル測定を用いて研究されており、その分子内 ET 速度定数 k_{ET} は化合物及び溶媒の種類によって変化することが知られている^[1]。溶媒効果を取り入れた計算の一つに連続体モデルを用いた計算^[2]があるが、この方法では溶質分子付近の溶媒を分極可能な連続体として近似するため、溶質分子 - 溶媒分子間の直接的な相互作用を見積もることができない。本研究では制約密度汎関数理論 (Constrained Density Functional Theory, CDFT) 計算^[3]を用いて、溶質分子 - 溶媒分子間の直接的な相互作用を取り込んだ電子カップリング行列要素と再配向エネルギーを見積もり、分子内 ET 速度定数を評価することを目指した。

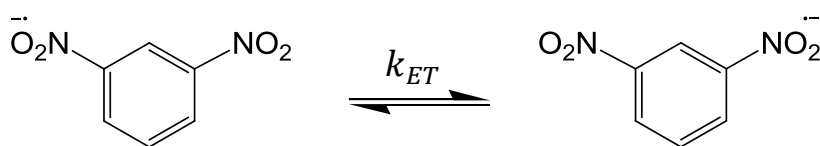


Fig.1 *m*-dinitrobenzene の分子内電子動

[計算方法]

m-dinitrobenzene (*m*-DNB) のラジカルアニオンは、ニトロ基間で分子内 ET 反応を起こす化合物である^[1]。*m*-DNB のラジカルアニオンを溶質分子とし、溶媒分子には acetonitrile (MeCN), tetrahydrofuran (THF), *N,N*-dimethylformamide (DMF) の 3 種類の極性溶媒を使用した (Fig.2)^[1]。それぞれの溶媒について、*m*-DNB 一分子の周囲に溶媒一分子を配置した 14 種類の構造を作成した (Fig.3)。①~⑦は双極子モーメントを *m*-DNB に向けて配置した構造、⑧~⑭は逆にに向けて配置した構造を表す。さらに、①~⑭のそれぞれの構造について、*m*-DNB と溶媒の距離を 1.5~6.0 Å もしくは 3.0~6.0 Å の範囲で 0.5 Å ごとに変化させた構造を作成した。当研究室で開発した CDFT プログラムを用いて、それぞれの構造についてエネルギー一点計算を行った。汎関数は B3LYP, 基底関数は 6-31G(d)を使用した。

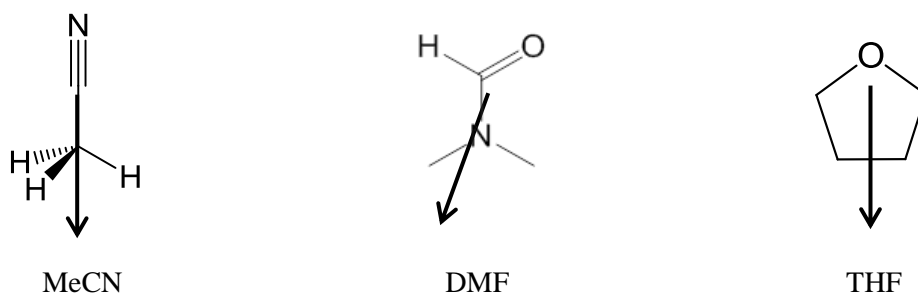


Fig.2 計算に用いた極性溶媒分子 (矢印は溶媒分子の双極子モーメント)

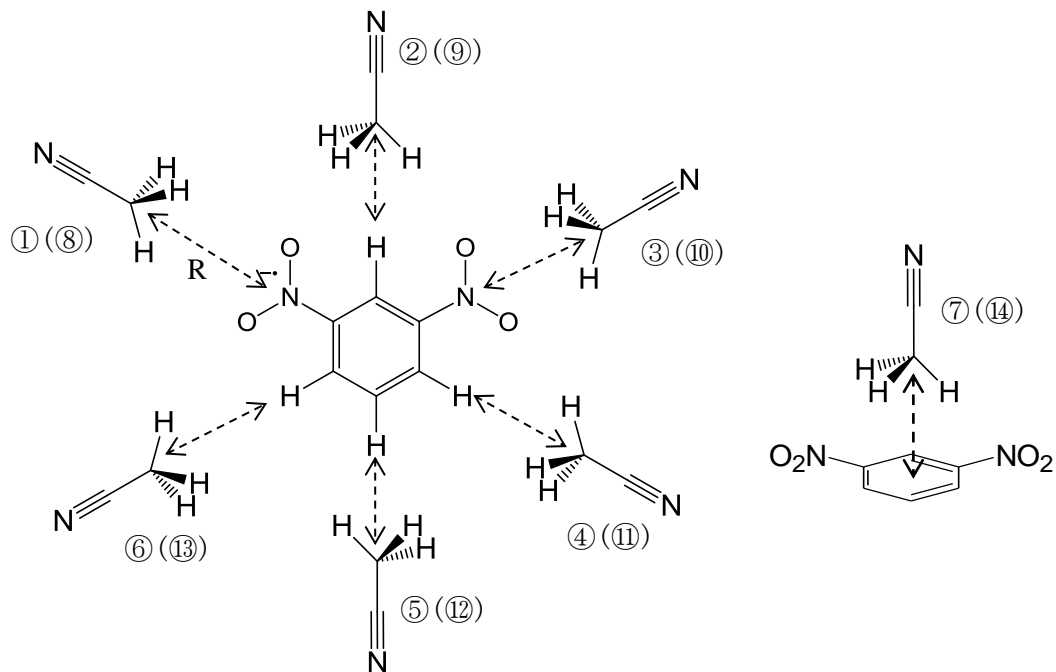


Fig.3 14種類の構造及び距離 R (Å) の取り方 (括弧内は逆向きの配置)

[結果]

MeCN : ①~⑦の構造はエネルギー的に比較的安定, ⑧~⑭の構造は非常に不安定であり, 最も安定な構造は① ($R = 4.0$ Å) であることが確認できた. また k_{ET} は①の構造で最も小さく, ③の構造で最も大きくなり, 溶媒の存在位置の違いによって値が大きく異なっている. このことから, 溶媒分子が k_{ET} に与える影響を CDFT 計算によって表現可能であることが確認できた.

Table 1 ①,③の k_{ET} (MeCN)

	① ($R = 4.0$ Å)	③ ($R = 4.0$ Å)	vac	expt ^[1]
k_{ET} [s ⁻¹]	7.87×10^8	2.30×10^{13}	2.09×10^{11}	4.63×10^{10}
log k_{ET}	8.90	13.36	11.32	10.67

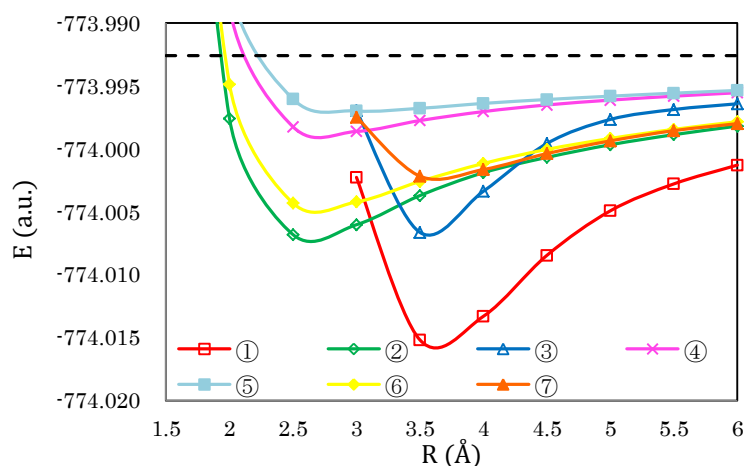


Fig.4 ①~⑦のエネルギー変化(MeCN)

[1] H. Hosoi, Y. Masuda, *J. Mol. Liq.* **2001**, 90, 279.

[2] O. Kikuchi, T. Matsuoka, H. Sawahata, O. Takahashi, *J. Mol. Struct. Theochem.*, **1994**, 305, 79.

[3] Q. Wu, T. Van Voorhis, *J. Chem. Theory Comput.*, **2006**, 2, 765.

2P106

制約密度汎関数理論を用いた PPV の三重項電子移動過程の解析

(筑波大院・化) ○相川 小春, 頼津 典夫, 守橋 健二

Constrained DFT Calculation on Triplet Electron Transfer Process of PPV

(Univ. of Tsukuba) ○AIKAWA Koharu, TOMOTSU Norio, MORIHASHI Kenji

【序】

本研究では有機 EL 材料の一つである poly(*para*-phenylenevinylene) (図 1; PPV)の三重項電子移動過程の解析を Constrained DFT¹を用いて行った。

また、配向の影響について詳しく見るために分子に傾きを与え、分子間距離を変化させてその傾向を見た。

我々は今までに PPV の置換基や鎖長の効果についても見てきたが、それらに比べ配向による影響が非常に重要であることがわかった。

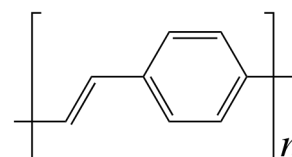


図 1: PPV

【計算対象】

PPV はポリマーなのでモデル系とし Oligo-PV の三量体 (以下 OPV3) を用いた。OPV3 二分子を慣性主軸 z 軸 (図 2) に対して共面的に配置したものをダイマーとし、計算を行った。

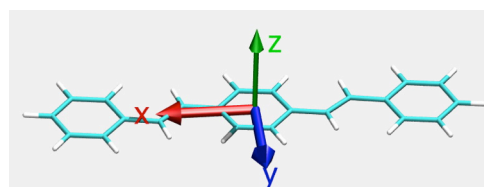


図 2: OPV3 の慣性主軸

また Donor, Acceptor のどちらか一方の分子について慣性主軸に対して任意の角度だけ回転を与えた。また分子間距離は最も近づいた点を 2.9 Å にしたものを基準とし、 z 軸に対して平行移動して分子間距離を変化させた。また、比較対象として全く傾きを与えなかった場合は 4 Å 離して平行に配置したものの結果を用いた。

【計算手法】

上記の分子をそれぞれ、基底状態、三重項最低励起状態、ラジカルアニオン、ラジカルカチオンの電子状態で B3LYP/6-31G(d)で構造最適化を行った。

この構造を以下のような組み合わせでダイマーとして配置し、計算を行った。一つは始状態の電荷分離状態として $D^{\cdot-}-A^{\cdot+}$ 、もう一つは終状態のエキシトン状態として $^1D-^3A^*$ の組み合わせである (D, A は計算上では同じ分子)。電子状態についてもそれぞれの構造において始状態、終状態の電子状態を再現するため CDFT を用いそれぞれ電荷、スピンに制約を 2.0 だけ適用した。CDFT 計算については B3LYP/6-31G(d)を用いた。

また、速度定数及び各パラメータについては以上のダイマー計算のエネルギー及び MO を用いて Marcus 理論に基づく四点法 (図 3) で求めた。カップリング行列要素については Wu らの CDFT による方法²を用いた。

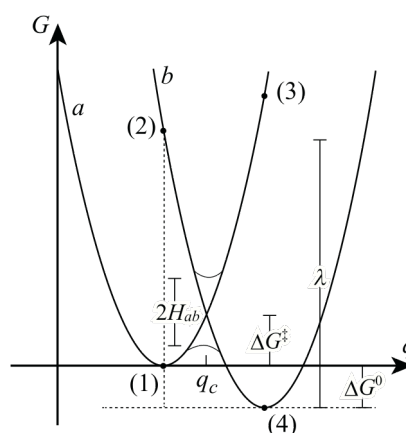
【結果と考察】

x 軸に対して回転を与えた場合、傾きを与える分子が Donor と Acceptor の場合で大きく異なる結果となった。平行配置に比べて Donor では速度定数が低下し、Acceptor では上昇した。

このとき四点のエネルギーを与えた傾きの角度に対してプロットしそれぞれ比較すると、終状態のエキシトン状態の電子状態を持つ(2), (4)のエネルギーは傾きを与える分子によって変わらないのに対して、始状態の電荷分離状態の電子状態を持つ(1), (3)のエネルギーは Donor を傾けた場合と Acceptor を傾けた場合で大きく異なっていく (図 4)。これはパラメータの一つである ΔG^0 が変化したためであると考えられる。

また傾きを 45° 与えた上で分子間距離を小さくしていった場合について見てみると、Donor に傾きを与えた場合では速度定数は小さくなっていくのに対して、Acceptor では大きくなっていった。

こちらも四点のエネルギーを見ると Donor に傾きがある場合は分子間距離が小さくなると電荷分離状態のエネルギーが大きく上昇していくが、Acceptor では安定化していく (図 5)。この原因は、分子骨格上の π 電子と電子密度の小さい部分の接し方のためだと考えられる。



系	構造	電子状態
(1)	始状態	始状態
(2)	始状態	終状態
(3)	終状態	始状態
(4)	終状態	終状態

図 3: Marcus の双曲線と四点の構造と電子状態

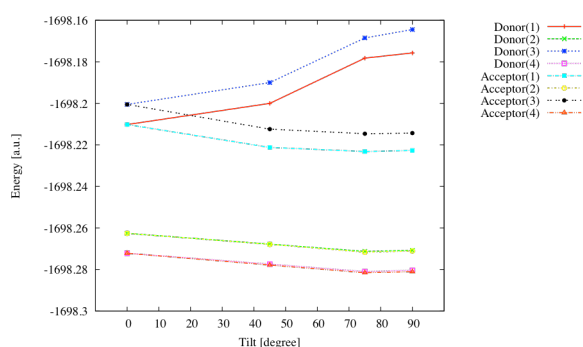


図 4: 任意の角度を与えた場合の 4 点のエネルギー。

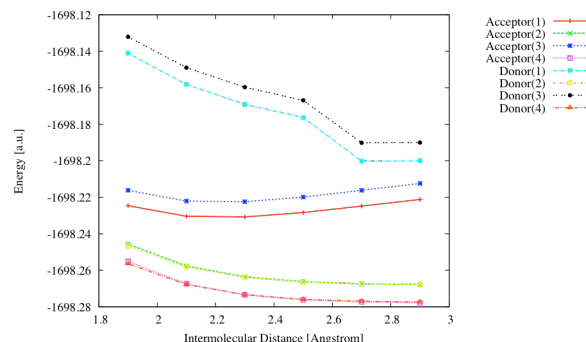


図 5: 45° の角度を与えて分子間距離を変えた場合の 4 点のエネルギー。

¹ Q. Wu and T. Van Voorhis, *Phys. Rev. A* **72**, 024502 (2005).

² Q. Wu and T. Van Voorhis, *J. Chem. Phys.* **125**(16), 164105 (2006).

2P107

ルブレンとテトラセンについての CDFT 計算による正孔移動度の予測

(筑波大院・化) ○嘉瀬功一, 守橋健二

Hole mobility prediction of rubrene and tetracene

(Dept. of Chemistry, Univ. of Tsukuba) ○Kase Kouichi , Morihashi Kenji

[序] :

有機半導体分子の1つであるルブレンの正孔移動度 μ は $15.4\text{cm}^2/(\text{V s})^{-1}$ という値¹⁾ をとるのに対し, テトラセンの場合には $0.14\text{cm}^2/(\text{V s})^{-1}$ という値²⁾ となり, 両者の μ 値は大きく異なる。

この理由としては, ルブレン分子にはテトラセン骨格に置換基としてフェニル基が4つ結合しているためであるという理由の他, 結晶構造の違いによる分子間の相対配置が異なるためであると考えられる。

本研究では, ルブレン及びテトラセンの正孔移動度 μ の計算を行うとともに, ルブレンの単結晶構造を用いてテトラセンの正孔移動度を計算する事により, ルブレン分子のフェニル基が電子移動にどの程度寄与しているのかを検討した。

[計算方法] :

まず, X線構造解析から得られたルブレン³⁾及びテトラセン⁴⁾の結晶構造を元にして以下の図1, 2のように P-, T1-, T2-の3種類のダイマーを決定した。

空間群についてはルブレンが Bbcm, テトラセンが P-1 である。片方の分子をドナー(カチオン), もう片方の分子をアクセプター(中性分子)とした。

電子状態の計算には当研究室で開発した CDFT プログラムを用い, 汎関数及び基底関数には B3LYP/6-31G(d)を使用してエネルギーの一点計算を行った。さらにマールカス式のパラメーターを CDFT 計算から求め, 正孔移動速度定数を導出し μ の値を得た。

また, 各ダイマー中のモノマーの構造は B3LYP/6-31G(d)により最適化したものを用いた。さらに, ルブレンの結晶構造を元にした各ダイマーに, テトラセン分子を当てはめることにより同様の計算を行った。

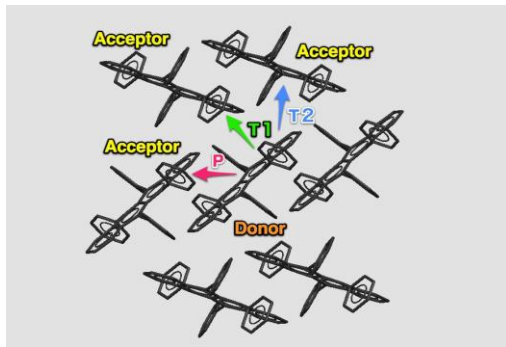


図1 ルブレンの結晶構造

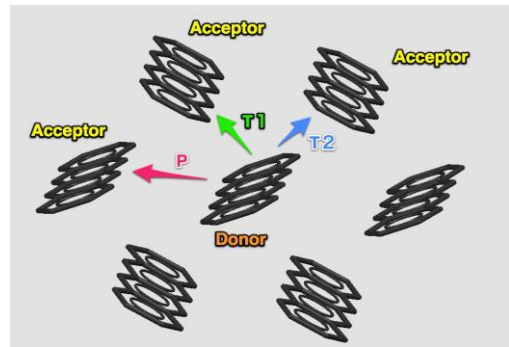


図2 テトラセンの結晶構造

[計算結果]：

ルブレン及びテトラセンの各ダイマーの速度定数(s⁻¹)は表1のようになった。

表1 ルブレン及びテトラセンの正孔移動度の速度定数(s⁻¹)

	空間群	P-dimer	T1-dimer	T2-dimer
ルブレン	Bbcm	1.109×10 ¹⁴	1.928×10 ¹²	6.143×10 ¹⁴
テトラセン	P-1	3.411×10 ¹²	1.426×10 ⁻³¹	4.041×10 ⁻²³

これらの値を見比べると、ルブレンの場合にはT1-ダイマーのみオーダーが他に比べ小さくなっており、P-よりもT2-ダイマーの方が正孔移動速度定数は大きくなった。一方、テトラセンの場合はP-に比べT1-及びT2-ダイマーの値がかなり小さくなっている。また、これらの結果及び結晶構造からルブレン及びテトラセンの電子の移動度 $\mu(\text{cm}^2/(\text{V s}))$ を求める⁵⁾とそれぞれ 22.5, 0.08 となった。

これらの μ と、実験値(それぞれ 15.4, 0.14)を比べてみるとルブレンの場合には値を過大評価しており、テトラセンの場合には値を過小評価していることがわかった。この理由は、実際の系では電子移動反応に関与するダイマーの周りに他の分子が多く存在しているのに対し、本研究では周りの分子を無視しているためであると考えられる。

¹⁾ V. Sunder, J Zaumseil, V. Podzorov et al, *Science*. **2004**, 303(5664), 1644.

²⁾ K. Senthilkumar, F. C. Grozema, F. M. Bickelhaupt, L. D. A. Siebbeles *J.Phys.Chem.* **2003**,119(18), 9809.

³⁾ M. E. Helou, O. Medenbach, G. Witte, *Cryst. Growth Des.* **2010**, 10, 3496.

⁴⁾ R. B. Campbell, J. M. Robertson, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **1962**, 15, 289.

⁵⁾ W. Q. Deng, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108(25), 8614.

(1 阪府大院理、²RIMED) ○前田昂太郎¹、麻田俊雄^{1,2}、小関史朗^{1,2}

Theoretical study of electron mobility in amorphous phase of silole molecule

(Osaka Prefecture Univ.) Kotaro Maeda, Toshio Asada, Shiro Koseki

【序論】 有機 Electro Luminescence (EL)素子は有機薄膜の積層構造からなり、自発光で明るく、また軽量かつ薄型であるため大型ディスプレイやスマートフォン、照明などに利用されている。これらの素子の電子輸送層に提案されている分子として、シロール分子がある。シロール分子とは、シクロペンタジエンの飽和炭素原子を Si 原子に置き換えた五員環からなる誘導体の総称である。電子輸送層の電子輸送効率が向上すれば、有機 EL ディスプレイの発光効率の向上につながる。シロール分子の一例として提案されている PyPySPyPy (図 1) は、優れた電子輸送効率と安定性を有することが報告されている。^{1,2} ここでは、QM/MM MD シミュレーションおよび Marcus 理論を用いて、PyPySPyPy のアモルファス相中における電子移動度の理論的解析を行ったので報告する。

【計算方法】 343 個の PyPySPyPy 分子を含む基本セルを作成し、周期境界条件を適用した力場の MD シミュレーションを実行しアモルファス状態のモデル系を作成した。(図 2)

PyPySPyPy には 2 つの安定な異性体が存在する。1 つは trans-cis-cis-trans(tcct)型で、もう 1 つは trans-cis-trans-trans(tctt)型である。モデル系はこれらの異性体のエネルギー差を考慮して、ボルツマン分布から、tcct264 個および tctt79 個を含むように作成した。

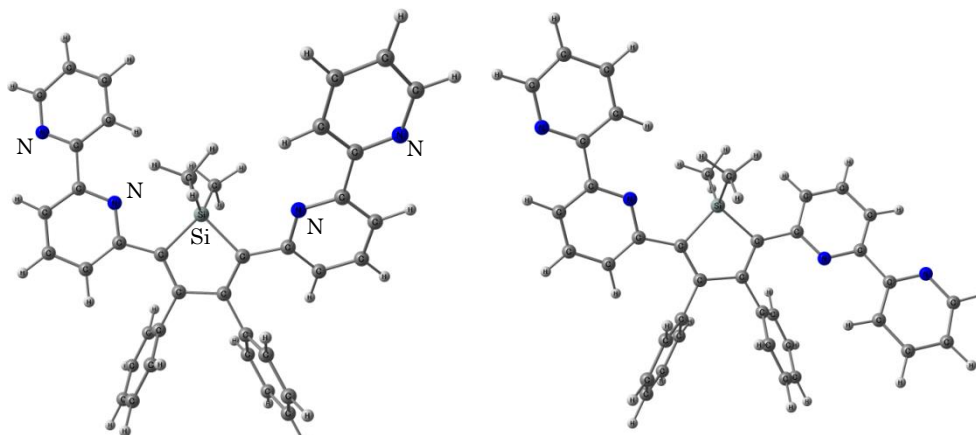


図 1 PyPySPyPy の構造異性体 (左)tcct 型、(右)tctt 型

続く QM/MM MD シミュレーションは、QM 領域に M06/6-31G、MM 領域に Amber99 力場を適用し、温度 300K のもと、10ps について実行した。得られた構造に対して、分子間相互作用と電荷移動積分の計算を行った。

電荷移動速度は次に示す Marcus の式を用いた。

$$k = \frac{2}{\hbar} \frac{t^2}{\sqrt{4\pi \lambda k_B T}} \exp\left\{-\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right\} \quad (1)$$

λ は再配置エネルギーで、電子が移動した際に生じる構造変形エネルギーを表しており、 t は電荷移動積分、 ΔG は自由エネルギー変化、 k_B はボルツマン定数、 \hbar はプランク定数、および T は温度である。³

【結果と考察】 QM/MM MD シミュレーションから得られたトラジェクトリーを解析した結果、最近接原子間距離が 5Å 以内に存在する分子が 14 個見つかった。この中で、分子間相互作用が -10.0kcal/mol 以下のものは 3 個存在した。(図 3) これらは主に π - π スタッキングおよび T 型の相互作用で説明することができる。

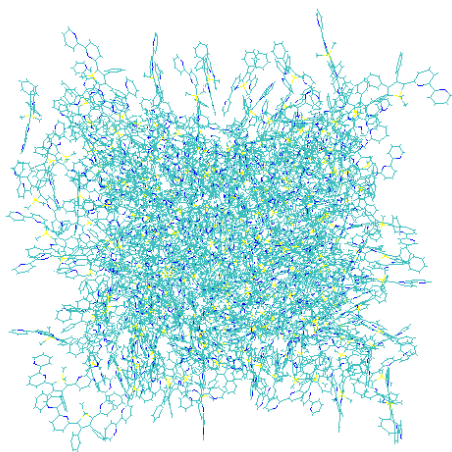


図 2 MD シミュレーションのスナップショット

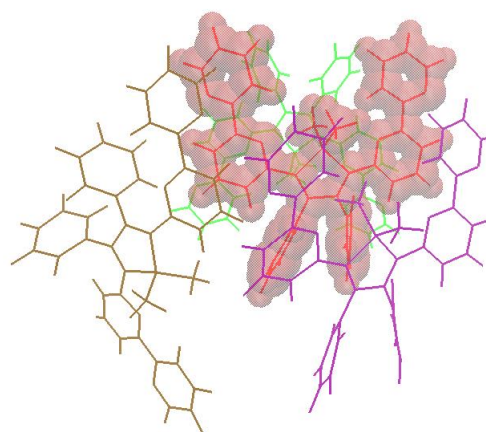


図 3 分子間相互作用が-10.0kcal/mol 以下をとる 3 個の分子

また、これらの分子間相互作用が大きい分子対について電荷移動積分を計算したところ、LUMO と LUMO の組み合わせ以外に、LUMO と LUMO+1 等、エネルギー準位が高い非占有軌道との組み合わせのほうが電子移動積分が大きく、電子移動に大きく寄与する可能性があるものが見つかった。

電子移動度の値は、式(1)で示したとおり、電荷移動積分の他に再配置エネルギーおよび自由エネルギー変化が含まれる。これらについても現在解析中であり、詳細は当日に発表する。

【参考文献】

1. H. J. Son, W. S. Han, K. R. Wee, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 8964-8973
2. S. Yin, Y. Yin, Q. Li, *J. Phys. Chem.*, A 2006, 110, 7138-7143
3. E. F. Valeev, V. Coropceanu, D. A. da Silva Filho et al., *Chem. Rev.*, 2007 107 926.

2P109 白金錯体における燐光過程の理論的再検討

Reexamination on phosphorescent processes in platinum complexes

○小関 史朗^{1,2}, 麻田 俊雄^{1,2}, 松下 武司^{2,3}

¹ 阪府大院理・²RIMED・³JNC Co.

shiro@c.s.osakafu-u.ac.jp

【序】

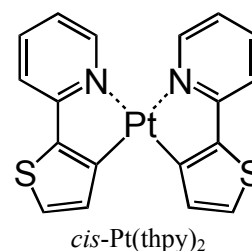
液晶ディスプレイに代わる次世代ディスプレイとして注目を集めてきた有機 EL ディスプレイは、価格、寿命および効率の問題により期待されたほど普及していない。今後の普及のためには、その技術開発に何らかの大きな変革が必要とされている。本研究シリーズでは、燐光を発する白金およびイリジウム錯体に着目し、燐光波長への配位子の効果および配位子への置換基導入の効果を理論的に研究し、変革をもたらす新規発光材料のアイデアを探索する。イリジウム錯体に関する一連の計算結果は既に報告した(文献1)。本報告では、白金錯体に関する考察の結果を報告する。

【計算方法】

前報告まで、基底状態および最低三重項状態の幾何学的構造を密度汎関数法(B3LYP/SBKJC+p)により最適化したものを用いた。しかしながら、白金錯体については実験結果と必ずしも一致しない結果が得られた。それゆえ、本報告では、白金以外の元素に対して全電子基底関数系(cc-pVDZ)を用いた混合基底関数系を用いて最適化構造および引き続く数値計算を実行した。スピン軌道相互作用行列要素の計算には、平均化MCSCF法により得られた分子軌道から構築したSecond-order configuration interaction(SOCI)波動関数を用いてスピン混合状態を得た。なお、白金元素にはRECP基底関数を用いたため、スピン軌道相互作用の見積もりにはBreit-Pauli Hamiltonianの一電子近似を用いた。これらの電子状態間の遷移モーメントを計算することにより、燐光スペクトルの波長と強度を予測した。すべての計算は量子化学計算プログラムGAMESS(文献2)を用いて実行した。

【結果と考察】

親分子Pt(thpy)₂およびその同族体Pd(thpy)₂に関する燐光過程の理論研究については既に報告した(文献3)。その結果をもとに、1) acac配位子の効果、2) acac配位子へのMeO基導入の効果、3) thpy配位子へのベンゼン環導入の効果および4) ppy配位子導入の効果について研究を行ってきた(文献4)。これまでのところ、イリジウム錯体の研究(文献1)に比べると、白金錯体に関する観測結果を理論的に解釈することには必ずしも成功していない(文献4)。今までは、最低三重項状態に対して(u)DFT(B3LYP/SBKJC+p)最適化構造を用いて燐光過程の解釈を行ってきたが、2つの配位子間のπ共役の効果を十分表現できていないために、奇妙な結果を与えることが明らかになった。そこで、配位子上のπ軌道をより信頼度の高いレベルで求めるために、Dunningらのcc-pVDZ基底を用いることにした。



●親分子：*cis*-Pt(thpy)₂における発光ピーク波長は、C₂対称構造を保持した場合、568 nmと予測された。対応する遷移は、よく知られているように配位子のπ*軌道から白金元素のd軌道へのMLCTであり、燐光過程である。このときの初期状態(三重項状

態) は 3A 状態であり, この状態は擬 Jahn-Teller 効果により対称性を失い 4 kcal/mol ほど安定化する. その結果, 発光ピーク波長は 605 nm と 618 nm に予測され, 実験結果(582 nm)よりも長い結果が得られた. 一方, *trans*-Pt(thpy)₂における最低三重項状態は 3B と予測され, この状態は対称性の低下を起こさない. この状態からの発光ピーク波長は 900 nm 程度と予測され, OLED としては不適切であることが裏付けられた.

●acac 配位子の効果: 塗布に適した材料を開発するために, ひとつの thpy 配位子を acac 配位子で置き換える試みが成されている. 本計算では, thpyPt(acac)における発光ピーク波長は, 545 nm と 560 nm と予測された. thpy 配位子間の共役が失われた分, 青色にシフトしたと解釈できる. acac 配位子の π^* 軌道は, thpy 配位子の π^* 軌道に比べてエネルギー的に高いため, 発光にはほとんど関与しない. 実際の合成では, acac 配位子そのものではなく, BuO 基を導入した bdbp 配位子が用いられる. 我々は, これをモデル化した bpp 基, bmp 基および bdmp 基の効果を検証した. 特に, BuO 基の代わりに用いた MeO 基を導入する位置の影響に着目した. 計算結果は, MeO 基の導入およびその位置は発光のピーク波長にはほとんど影響を及ぼさないことが明らかになった.

●thpy 配位子へのベンゼン環導入: 白金錯体は主に赤色系の材料に用いられる. 発光を赤色シフトさせる手段としては thpy 配位子にベンゼン環を導入することにより, π^* 軌道をエネルギー的に低下させる. 本研究では, ベンゼン環を導入するのに最も効果的な位置を特定した. 詳細は当日報告する.

●ppy 配位子: 主に青色発光材料として用いられているイリジウム錯体では, 主に ppy 配位子が用いられている. thpy 配位子に比べて置換基を導入することができる位置が多く, 材料の多様性が得られることが利点である. 一方, 白金錯体への ppy 配位子の導入はあまり例がない. 本研究では, その理由を探るとともに, ppy 配位子を導入することで得られる発光のピーク波長の変化を予測した. これらの結果は現在論文にまとめており, 詳細は当日報告する.

【参考文献】

1. (a) T. Matsushita, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 6897. (b) S. Koseki, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 5314-5327.
2. GAMESS program codes. M. W. Schmidt, et al. *J. Comp. Chem.* **1993**, *14*, 1347-1363.
3. T. Matsushita, et al. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 13295.
4. (a) 日本化学会年会 (1PC-018(2010), 2PC-168(2011), 2PC-169(2011)). (b) 分子科学討論会 (3P137(2009), 1P117(2010), 3P111(2010), 2P111(2011), 4P109(2011), 1P102(2012)). (c) 理論化学討論会要旨 (1P29(2009), 1P18(2011), 1P30(2011), 2P24(2012), 2P09(2013)).

2P110

燐光 EL 発光特性を示す(C[^]N)Pt(O[^]O)型錯体の電子状態解析
(お茶の水女子大院・人間文化創成科学) ○田中美恵, 森寛敏

Electronic structure calculation of (C[^]N)Pt(O[^]O) type complexes for OLED
(Ochanomizu Univ.) ○Mie Tanaka, Hirotohi Mori

【序論】 燐光 EL 錯体は、ディスプレイ・照明材料への応用が期待される分子材料である。2010年に大阪府立大学の中澄・八木らにより、配位子を変えることで発光色・発光寿命を調節できる燐光 EL、(C[^]N)Pt(O[^]O)錯体(図1)が報告された[1]。しかし、なぜ配位子を変えることで電子状態の調整が出来るのかは不明である。電子状態調整のメカニズムを解明するためには、励起状態ダイナミクスに関わる電子構造を理解することが必要である。電子構造を理解する手段の一つに吸収スペクトルがある。紫外可視吸収スペクトルの観測は行われているが、理論的帰属はされていない。本研究では、(C[^]N)Pt(O[^]O)錯体のスペクトル帰属を量子化学計算により行い、光化学に関わる電子状態を解析した。

【計算方法】 密度汎関数法及び時間依存密度汎関数法により、実験[1]で用いられたものと同じ(C[^]N)Pt(O[^]O)(C[^]N=a~fの6種を用いた。錯体および、C[^]N配位子の構造は図1参照。)錯体のS₀、S₁、T₁について、構造最適化、振動数解析、NBO解析、励起スペクトル解析を行った。汎関数を数種用いて計算し、得られた結果をMP2法と比較して最適だと判断したLC-BLYPを汎関数に用いて議論した。基底関数はPtにSDD/MCP-tzp,その他に6-31G*を用いた。溶媒効果はPCM(溶媒はCHCl₃)で考慮した。

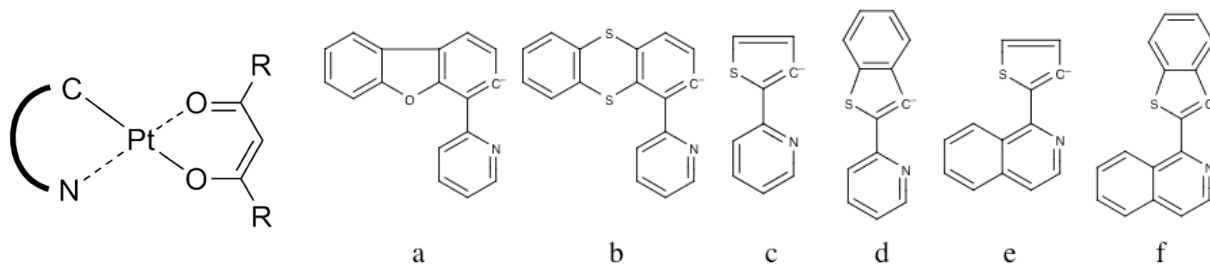


図1: (C[^]N)Pt(O[^]O)錯体の構造式(左)と今回用いた6種のC[^]N配位子(a~f)の構造(右)*R= dibutoxyphenyl

【結果と考察】 実験[1]で観測された吸収スペクトルと励起スペクトル解析により理論的に求めた吸収スペクトルの結果を表1にまとめた。ピークが現れる相対的位置、および370nm以下に現れる遷移のキャラクターも実験結果とよい一致を見せた。また、C[^]N配位子がe,fの場合には、480-510nmの領域に¹MLCT遷移による吸収が現れると実験者らは述べている。しかし、励起スペクトル解析の結果、370nmより長波長側にピークは見られておらず実験結果と矛盾する結果となった。そこで、基底状態から三重項励起状態への遷移が起こりうるかと仮定して励起スペクトル解析を行ったところ、450nm付近に吸収が起こりえる励起状態があることがわかった(図2)。したがって実験で¹MLCTと帰属された吸収は³MLCTである可能性が考えられた。この推測を確かめるため、現在スピン軌道相互作用を考慮した計算を実施中である。

表 1: (C^N)Pt(O[^]O)(C^N=a~f)錯体の吸収スペクトルの吸収波長、吸収係数、振動子強度、遷移帰属

C ^N	実験値*1	計算値*2
	吸収波長 λ_{\max} [nm] (ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]/遷移帰属*3)	吸収波長 λ_{\max} [nm] (f/遷移帰属*3)
a	238(4.39/ π - π^* (C ^N)),294(4.42/ π - π^* (C ^N)), 363(4.28/ π - π^* (O [^] O))	194(0.21/ π - π^* (C ^N))239(0.48/ π - π^* (C ^N)), 300(0.60/ π - π^* (O [^] O))
b	236(4.38/ π - π^* (C ^N)),257(4.37/ π - π^* (C ^N)), 361(4.25/ π - π^* (O [^] O))	189(0.19/ π - π^* (C ^N)),240(0.42/ π - π^* (C ^N)), 300(0.40/ π - π^* (O [^] O))
c	236(4.13/ π - π^* (C ^N)),300(4.06/ π - π^* (C ^N)), 363(4.25/ π - π^* (O [^] O))	184(0.24/ π - π^* (C ^N)),247(0.55/ π - π^* (C ^N)), 299(0.61/ π - π^* (O [^] O))
d	237(4.36/ π - π^* (C ^N)),322(4.36/ π - π^* (C ^N)), 371(4.30/ π - π^* (O [^] O))	175(0.23/ π - π^* (C ^N)),259(0.40/ π - π^* (C ^N)), 300(0.76/ π - π^* (O [^] O))
e	237(4.33/ π - π^* (C ^N)),332(4.24/ π - π^* (C ^N)), 363(4.30/ π - π^* (O [^] O)),386(4.26/ π - π^* (O [^] O)),478(3.51 ¹ MLCT)	185(0.14/ π - π^* (C ^N)),277(0.40/ π - π^* (C ^N)), 300(0.77/ π - π^* (O [^] O))
f	238(4.59/ π - π^* (C ^N)),337(4.50/ π - π^* (C ^N)), 374(4.52/ π - π^* (O [^] O)),482(3.90 ¹ MLCT),507(3.92 ¹ MLCT)	193(0.7313/ILCT)270(0.27/ π - π^* (C ^N)), 300(0.72/ π - π^* (O [^] O))

*1 紫外可視吸収スペクトル (CHCl₃ 溶媒中、298K で測定)

*2 TDDFT(LC-BLYP) (PCM で CHCl₃ の溶媒効果を考慮)

実験ではストークスシフトが観測されている。観測された吸収/発光波長の差をエネルギー差に直して実験値と計算値を比較すると (表 2)、実験値よりも計算値ではエネルギー差を 0.10~0.25eV 程度過小評価したものの、実験と計算で良い対応を得ることができた。唯一 C^N=f の場合だけ、実験値より計算値が 0.5 eV 以上過小評価された結果が得られているが、この原因として、C^N=f の場合スピン軌道相互作用の影響が大きい可能性を考え、現在検討中である。詳細は当日報告する。

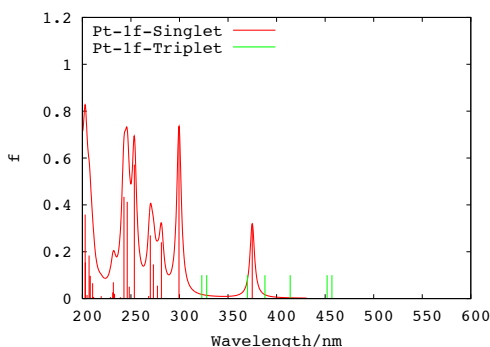


図 4 : (C^N)Pt(O[^]O)錯体(C^N=f)の理論的スペクトル (TDDFT(LC-BLYP/SDD,6-31G*,PCM (溶媒は CHCl₃) 法により取り込んだ)計算により求めた)

表 2 : (C^N)Pt(O[^]O)錯体 (C^N=a~f) のストークスシフト

C ^N 配位子の種類	ストークスシフト (eV)	
	計算値	実験値
a	0.92	1.02
b	0.88~1.21*	1.04
c	1.06	1.20
d	1.07	1.32
e	1.06	1.33
f	1.01	1.56

*大振幅振動を考慮

[1] *J.Lumin* 130 (2010)217-221 Shigeyuki Yagi, Hiroyuki Nakazumi et al

カルbazolリル基とジシアノベンゼンを組み合わせた
熱活性遅延蛍光 EL 材料の電子状態に関する理論化学的研究
(お茶の水女子大院・人間文化創成科学) ○森 寛敏

Electronic structure of thermally activated delayed fluorescence-EL material
that consists of carbazolyl and dicyanobenzene
(Ochanomizu Univ.) ○Hirotoshi Mori

【序論】りん光材料を用いることにより、理論限界の外部 EL 量子効率が実現された。これは、一重項励起子と三重項励起子が 1:3 の割合で生成され、更に一重項準位から三重項準位への項間交差が 100% の確率で生じることにより、三重項励起子の生成効率が 100% まで達しているためである。このように、りん光デバイスは優れた有機 EL 性能を有するものの、化合物が Ir・Pt 等のレアメタルを含有する化合物に限定されている。一方、従来の蛍光材料では、優れた高電流密度特性や材料選択の多様性など多くの利点を有するが、75% の三重項励起子は熱失活してしまい、25% の一重項励起子しか EL 発光には利用できなかった。

近年、安達らは蛍光とりん光プロセスの両方の利点を考慮し、図 1 に示すように、三重項励起状態 (T_1) と一重項励起状態 (S_1) を近接させることにより、一重項準位への逆エネルギー移動を高効率で可能にすることで、蛍光プロセスにおいても 25% 以上の励起子生成効率を実現した [1]。これは、より一重項励起状態と三重項励起状態のエネルギー差 (ΔT_1-S_1) が小さい材料が高効率 TADF を示す筈であること、TADF がレアメタルフリーな新機構有機 EL への展開を可能にすることを意味している。りん光発光と同等以上の発光特性を TADF により実現することは画期的な技術革新であり、その理論設計は強い意義をもつ。これまでに各種密度汎関数法により TADF-EL 材料の開発へのアプローチが行われているが、対象分子が比較的取り扱いの容易な有機分子であるにも関わらず、未知分子の電子状態の理論設計の域まで達していない。本研究の目的は、既に TADF-EL が報告されているカルbazolリル基とジシアノベンゼンを組み合わせた EL 材料分子群について、各種密度汎関数法と *ab initio* 分子軌道法の両手法を比較することにより、密度汎関数法が TADF-EL 材料の設計に本当に適しているかを検証すること、および、適しているならばどの汎関数を利用すべきなのかを検証することである。

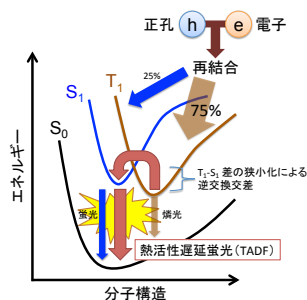


図 1 TADF-EL の概念

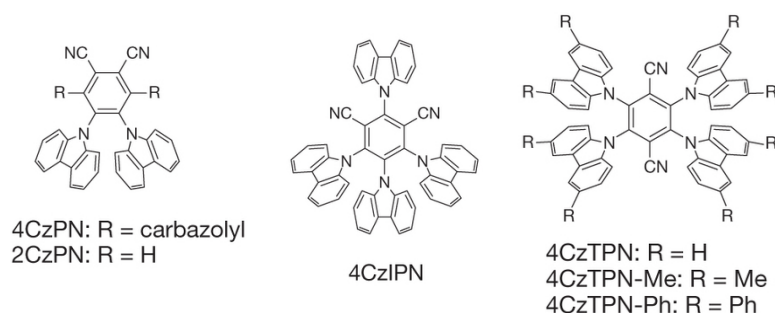


図 2 本研究で扱った TADF-EL 分子の構造

【計算方法】 Gaussian09 および TURBOMOLE 6.4 を使い、図 2 に示す TADF-EL 分子の S_0, S_1, T_1 状態の安定構造を密度汎関数法, 時間依存密度汎関数法, (RI-)MP2 法および CIS(D) 法により評価した。基底関数には 6-31G** を使い、密度汎関数計算の汎関数には B3LYP, BLYP, CAM-B3LYP, M06-2X を使用した。

【結果と考察】 図 3 に TADF-EL 分子 2CzPN の S_0 状態安定構造最適化の結果を示す。B3LYP と M06-2X, RI-MP2 の比較より, 2CzPN では明らかに二つのカルバゾリル基の間に分散力による安定化が働くこと, 従って B3LYP では分子構造の評価が適切にできない。分散力を適切に記述できる汎関数の利用が必須であることが分かった。

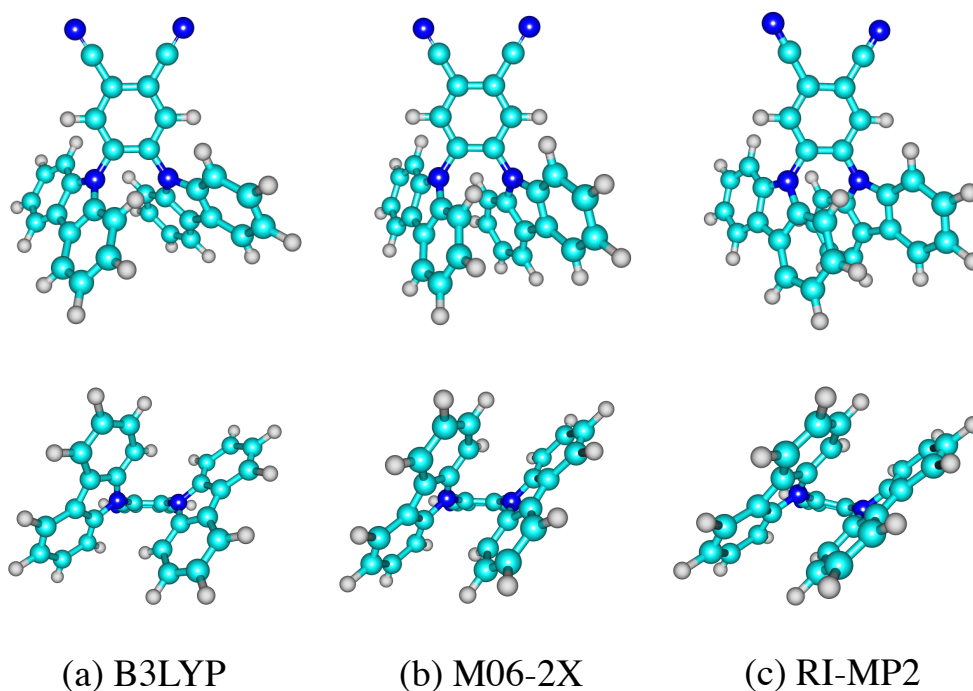


図 3 2CzPN の最適化構造 (上段) top-view (下段) side view

また, 表 1 に $S_0 \rightarrow S_1/T_1$ 遷移に寄与する HOMO および LUMO レベルを各計算レベルについて示した。汎関数の違いは, S_1 状態と T_1 状態が近接するように設計されている TADF-EL 材料の電子状態評価にも大きな影響を及ぼす。発表当日は, 2CzPN 以外の TADF-EL 分子および, 励起状態の電子状態を含めて, 詳細にレポートする。

表 1 2CzPN の HOMO および LUMO (a.u.)

	B3LYP	M06-2X
HOMO	-0.21	-0.26
LUMO	-0.14	-0.06

【参考文献】 [1] H. Uoyama *et al.*, *Nature* **492** (2012) 234-238.

2P112

CaH分子の $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ 吸収遷移の(0,0)バンド回転線の理論強度

(大分大学¹、京都大学花山天文台²) ○本城信光¹、牧田貢²

Theoretical line intensities in $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ absorption (0,0) band of CaH

(Oita Univ.¹, Kyoto Univ. Kwasan Observatory²) ○Nobumitsu Honjou¹, Mitsugu Makita²

【序】 太陽黒点の吸収スペクトルにはCaHなど分子のバンドが観測される。始状態回転準位にある分子数を与えるボルツマン分布則をもとに黒点の温度決定が行われてきた[1]。CaHの $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ 吸収電子遷移の(0,0)バンドでは、太陽黒点[1]と実験室[2]のスペクトルとも回転線の強度異常が認められている。この強度異常は $\log(\text{実測回転線吸収強度}/\text{Hönl-London因子})$ が $X^2\Sigma^+$ 始状態の回転項値に対して直線変化しないというものである。

$B^2\Sigma^+$ の断熱ポテンシャル曲線は $D^2\Sigma^+$ と交差回避し二重井戸をもつ[3]。志田ら[4]は二重井戸が回転線強度に及ぼす効果を理論計算で調べた。それによれば、回転振動準位のフランク-コンドン因子分布において二重井戸の効果が現れる回転量子数は強度異常がおきる領域より大きい。そのため、この効果は強度異常を説明できない。

$B^2\Sigma^+$ と $D^2\Sigma^+$ の交差回避の結果、B-X遷移の電子遷移モーメントは核間距離の変化とともに変動する[5]。これと強度異常との関連を調べるため、我々は電子遷移モーメントの核間距離変化を考慮に入れて回転線の理論強度を計算した。結果をもとにB-X遷移(0,0)バンド回転線の強度への電子遷移モーメントの効果を調べ、強度異常の原因を検討した。

【方法】 B-X吸収遷移(0,0)バンドの $X^2\Sigma^+$ 振動回転始状態(下側状態)の回転量子数を N で表す。回転線 N の吸収強度 W_N を与える式を $W_N = \text{定数} \times S_N \times \exp(-E_N/kT)$ とする。ここで、 E_N は $X^2\Sigma^+$ の回転項値、 k はボルツマン定数、 T は温度である。 S_N は理論強度(光吸収遷移確率)であり、 $S_N \propto \nu_N \times (\mu_N)^2 \times (\text{Hönl-London因子})_N$ とする。 ν_N は遷移エネルギー、 μ_N は遷移行列要素である。

ν_N と μ_N の計算には $X^2\Sigma^+$ と $B^2\Sigma^+$ それぞれの振動回転準位のエネルギーと振動波動関数が必要である。これらは分子回転の遠心力ポテンシャルを考慮に入れた核振動のシュレーディンガー方程式を数値的に解いて決めた。 μ_N は始状態と終状態の振動波動関数と電子遷移モーメントをもとに数値積分で求めた。電子状態の断熱ポテンシャルエネルギーおよび電子遷移モーメントはLeiningerとJeung[5]による非経験的計算結果を用いた。

【結果と考察】(1) $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ バンドの $P(0,0)$ 遷移(選択則 $\Delta N=N'-N=-1$ で許容。 N' は終状態の回転量子数)と $R(0,0)$ 遷移(選択則 $\Delta N=+1$ で許容)のそれぞれについて、遷移行列要素の2乗 $(\mu_N)^2$ が回転量子数 N に対してどう変化するかを調べた。その結果、 $(\mu_N)^2$ 計算値は $P(0,0)$ 遷移で $N\leq 39$ 、 $R(0,0)$ 遷移で $N\leq 37$ においてほとんど一定であることがわかった。実験室で観測されたスペクトル[2]の \log_2 (実測回転線吸収強度/Hönl-London因子)は、全角運動量の量子数 $J=N-1/2$ の場合、 $P_2(0,0)$ は $N=12$ 付近、 $R_2(0,0)$ は $N=16$ 付近で曲がる。これらの強度異常が観測される N 付近で $(\mu_N)^2$ 理論値はほとんど一定である。したがって電子遷移モーメントの核間距離による変化は、実験室で観測されたCaHの $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ 吸収遷移(0,0)バンド[2]における回転線強度異常を説明しない。

(2) $(\mu_N)^2$ 理論値は $P(0,0)$ 遷移で $N> 39$ 、 $R(0,0)$ 遷移で $N> 37$ において急に小さくなる。フランク-コンドン因子も同じ振る舞いをすることから、急に小さくなるのは $B^2\Sigma^+$ ポテンシャル曲線の二重井戸の効果であり、電子遷移モーメントの効果ではない。

(3) 実験スペクトルの回転解析[6]によれば、 $B^2\Sigma^+$ (振動量子数 $v=0$)振動準位は $A^2\Pi(v=1)$ 振動準位とほとんど同じエネルギーであり、強い摂動がおきる。B状態とA状態の振動準位接近と回転線強度異常との関係を調べることは今後の課題である。

(参考文献)

[1] J.C.Webber, Solar Physics 16 (1971) 340.

[2] G.Liberale, S.Weniger, Physica 41 (1969) 47.

[3] N.Honjou, M.Takagi, M.Makita, K.Ohno, J. Phys. Soc. Japan 50 (1981) 2095.

[4] N.Shida, K.Tanaka, K.Ohno, J. Mol. Spectrosc. 121 (1987) 283.

[5] T.Leininger, Gwang-Hi Jeung, J. Chem. Phys. 103 (1995) 3942.

[6] L.E.Berg, L.Klynning, Phys. Scr. 10 (1974) 331.

2P113

ヨウ化物負イオン錯体の幾何構造と励起状態に関する理論的研究

(慶大院・理工) ○得丸 暁史、今井 章裕、藪下 聡

Theoretical study of the molecular structures and electronic excited states of iodine complexes

(Keio Univ.¹⁾ ○Satoshi Tokumaru, Akihiro Imai, Satoshi Yabushita

【序】

I₃などのヨウ素負イオン種は様々な分子の空隙に安定に存在し、錯体を形成する。polyvinyl alcohol (PVA)錯体はその代表例である。しかし同種の負電荷をもつヨウ素負イオン種が一次的に隣り合って配列し、錯体を形成する機構や、その光吸収スペクトルの帰属には不明瞭な点が多い。PVA 錯体は液晶ディスプレイの光学フィルムとして用いられている。そのため、これらの理論的解明は、より高い偏光特性を持ち、表示能力に優れた液晶素材開発のために重要である。

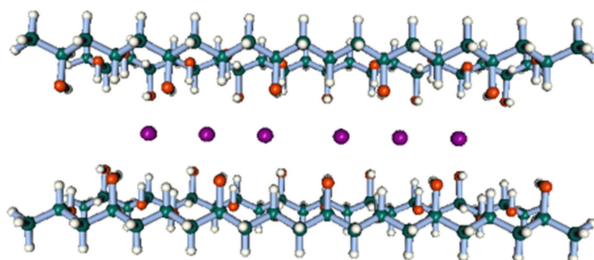


図 1. I-PVA 錯体の構造[1]

【計算・結果】

I₃などのヨウ素負イオン種の安定構造や振動スペクトルについては詳細な理論研究がなされている[2]。我々はまず、この I₃が隣り合って存在することの機構について調べた。近年、ハロゲン結合の考え方が広まり[3]、とりわけ高周期ハロゲンであるヨウ素は水素結合と同様の機構で分子間結合を形成することが報告されている。そこで、この安定化がヨウ素負イオン種間の引力的な相互作用によってもたらされるものか、あるいは周囲の環境の影響によって生じるものなのかを調べるため、PCM(Polarizable Continuum Model)を用いた計算を行った[4][5]。表 1 に PCM による I₃二量体の構造最適化の結果を記す。2 量体が安定に存在し、かつ隣接分子のヨウ素間距離がヨウ素の van der Waals 半径の和(4.4Å)よりも短くなるのは、溶媒の比誘電率が大きく、かつ MP2 計算の場合だけである。前者は負イオン種間にはたらくクーロン反発の遮蔽に、後者は高周期原子で強くはたらく分散力に関係している。3 量体や 4 量体についても同様の安定構造を確認しており、分子間結合は高周期ハロゲンであるヨウ素に普遍的な性質であると考えられる。

表 1. PCMによるI₃二量体の構造最適化

溶媒(比誘電率)	d(I ₃ ⁻ ...I ₃ ⁻)(Å)	
	HF	MP2
真空(ε _r =1.00)	—	—
ベンゼン(ε _r =2.25)	—	—
ジエチルエーテル(ε _r =4.34)	—	3.961
エタノール(ε _r =24.6)	7.153	3.851
水(ε _r =79.0)	5.776	3.847

ところで、PVA の比誘電率は 2.0 程度である。このため上の PCM 計算の結果からは I₃は PVA

中で多量体を安定に生成できないことになる。そこで次に、局所的な構造に着目した。周囲の環境とヨウ素負イオン種間の、またヨウ素負イオン種間の相互作用を計算するために、FMO[6]によるPIEDA[7]計算を行った。表2にまとめた結果は、ヨウ素負イオン種と、その方向を向いたPVAの水酸基の間の静電相互作用が安定化に大きく寄与することを示している。これはPCMモデルでは取り込むことのできなかつた溶媒のミクロな構造に由来する効果である。

表2.FMOによるPIEDA解析(kcal/mol)

	E_{ES}	E_{PL}	E_{EX}	E_{CT-mix}	E_{DISP}	Total
$I_3^- \dots I_3^-$	31.485	0.383	15.988	-9.408	-4.252	33.812
$I_3^- \dots PVA$	-62.488	-1.440	9.232	-10.072	-16.568	-78.448

次に励起状態に関する計算を行った。I-PVAフィルムはフィルムの延伸方向(I_3^- の分子軸方向)に強い遷移モーメントをもち、その低エネルギー光吸収ピークは2.1eV,2.6eVに観測されているため[8]、フィルムは青紫色に呈色する。しかし、これらのピーク位置は単体の I_3^- の励起エネルギー($3\sigma_g \rightarrow 3\sigma_u$:4.57eV)と大きくかけ離れている。そこで、ヨウ素負イオン種が周囲をPVAに囲まれることによる溶媒効果、ヨウ素負イオン種が隣り合って多量体を形成することの効果などがどれほど励起エネルギーの低エネルギーシフトに寄与しているかを調べた。

表3の結果から、単体の励起エネルギーは、PVA中でも真空中と大きく変わらないことが分かり、PVAがヨウ素負イオン種の励起エネルギーに与える影響は小さいと考えることができる。一方、2量体の形成は励起エネルギー低下に大きな影響を及ぼしている。この原因は、不安定化するHOMOと安定化するLUMOの軌道エネルギー差が接近し、状態間のエネルギーが低下する励起子モデルによって説明が可能である。現在3量体以上の多量体について励起状態の計算を行っており、 I_3^- のユニット数の増加とともに励起エネルギーが一層低下し、実験のスペクトルピークの値に接近することを予想している。

表3の結果から、単体の励起エネルギーは、PVA中でも真空中と大きく変わらないことが分かり、PVAがヨウ素負イオン種の励起エネルギーに与える影響は小さいと考えることができる。一方、2量体の形成は励起エネルギー低下に大きな影響を及ぼしている。この原因は、不安定化するHOMOと安定化するLUMOの軌道エネルギー差が接近し、状態間のエネルギーが低下する励起子モデルによって説明が可能である。現在3量体以上の多量体について励起状態の計算を行っており、 I_3^- のユニット数の増加とともに励起エネルギーが一層低下し、実験のスペクトルピークの値に接近することを予想している。

表3.Spin-OrbitFOCIによる励起エネルギー計算

	HOMO-LUMO 励起エネルギー(eV)	遷移モーメント (au)
I_3^-	4.57	3.87
PVA中 I_3^-	4.72	3.88
I_3^- 二量体	3.88	5.30

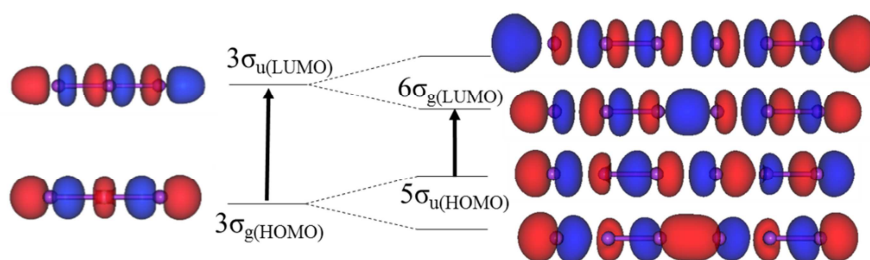


図2.励起子モデル

- [1]T. Fujikawa, SIS Letters, **11**, 2 (2010). [2]Miho Otsuka et al. *Comput.Theor. Chem* **973**, 69-75 (2011). [3]Slawomir J. Grabowski, *Theor.chem.Acc*, **132**, 1347 (2013). [4]S.Miertus et al. *J.Chem.Phys*, **55**, 117-129 (1981). [5]Ferdinand Groenewald et al. *Theor.chem.Acc*, **131**, 1281 (2012). [6]K Kitaura et al. *Chem.Phys.Lett*, **313(3-4)**:701-706, (1999). [7]D.G.Fedorov et al. *J.Comp.Chem.* **28**, 222 (2007). [8]T. Yokoyama et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 489 (1995).

水分子を付加したメタノールアミン構造に関する理論的研究

(城西大理¹, 東北工大工²) ○寺前 裕之¹, 丸尾 容子²

Theoretical study on the structure of the methanolamine adding water molecules

(Josai Univ.¹, Tohoku Inst. Tech.²) ○Hiroyuki Teramae¹, Yasuko Y. Maruo²

【はじめに】地球温暖化問題に関連し、大気中の二酸化炭素を削減することが国際的に求められている。二酸化炭素回収は古くから実施されているが、地球温暖化防止のためにはより低エネルギー・低コストの二酸化炭素回収技術が求められている。エタノールアミン類は二酸化炭素の吸蔵物質としては代表的なものである。

エタノールアミンによる二酸化炭素吸収は以下のように起こると考えられている。(1)では二酸化炭素分子との complex が形成され、(2)では(1)で出来た complex からプロトン脱離することで二酸化炭素分子が吸蔵される。塩基 B はプロトンまたはエタノールアミンであることが実験から支持されている。



気相ではエタノールアミン類には多くのコンフォマーが存在すると考えられるが、従来の論文では顕わに考慮されていない。そこで本研究では、我々が提唱してきた高次元アルゴリズムを用いて、エタノールアミンのコンフォマーを求め、次いで(1)に相当する二酸化炭素分子との complex の構造を求める事を試みた。

【計算方法】分子軌道計算には Gamess および Gaussian09 プログラムを使用した。最初に高次元アルゴリズムを用い HF/3-21G レベルで構造最適化を行った。得られた構造は HF/6-31++G(d,p) および MP2/6-31++G(d,p)によりさらに構造最適化を行った。最適化構造は振動数計算により安定点であることを確かめた。

【結果と考察】

高次元アルゴリズムによる最適化計算によりエタノールアミンでは鏡像体も含めて 13 個の最適化構造が得られた。エタノールアミンの構造および表 1 と表 2 で参照される二面角を図 1 に示した。表 1 に HF/6-31+G(d,p)および MP2/6-31++G(d,p)での配座異性体の二面角と全エネルギーを示した。

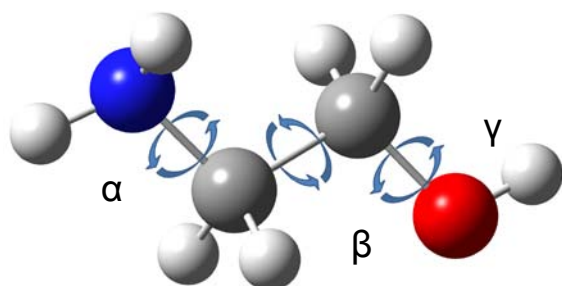


図1 エタノールアミンの分子構造

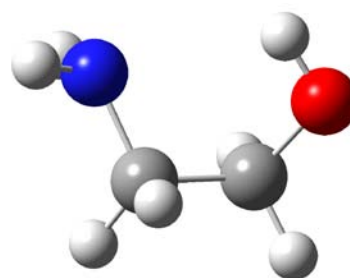


図2 エタノールアミンの最安定構造

各配座異性体の二面体角は、ここには示していないが HF/3-21G、HF/6-31++G(d,p),

MP2/6-31++G(d,p)でほぼ同じ値となった。またいずれも N=2 の構造が最安定と計算された。 β の値が 56.4° であり、gauche 構造である。図 2 に最安定構造を示す。

表 1 HF, MP2/6-31++G(d,p)によるモノエタノールアミン各互変異性体の二面角

N ^{*a}	HF/6-31++G(d,p)				MP2/6-31++G(d,p)			
	α	β	γ	Total Energy[a.u.]	α	β	γ	Total Energy[a.u.]
1	164.26	177.75	177.14	-209.124785	166.56	176.38	172.70	-209.781194
2	76.94	58.94	-45.03	-209.128322	79.28	56.42	-42.04	-209.786918
3	178.95	64.82	-170.66	-209.126382	-179.35	64.64	-167.38	-209.784221
4	-62.89	178.11	67.33	-209.123781	58.22	177.44	62.72	-209.780971
6	71.84	-177.48	-72.56	-209.124250	-169.14	-177.10	-67.51	-209.781041
8(1)	-164.42	-177.71	-177.01	-209.124785	-166.73	-176.39	-172.86	-209.781194
9	165.41	-179.74	-69.33	-209.123979	-72.68	-178.58	-63.26	-209.780753
10(4)	62.91	-178.17	-67.18	-209.123781	-58.23	-177.44	-62.72	-209.780971
11	61.63	179.98	179.85	-209.124188	60.27	179.98	179.90	-209.780887
21(6)	-71.75	177.47	72.38	-209.124250	-71.95	177.10	67.51	-209.781041
26(3)	-178.99	-64.83	170.67	-209.126382	179.35	-64.64	167.37	-209.784221
27	-63.23	-61.22	177.80	-209.125727	-62.86	-60.63	176.82	-209.783228
28(9)	-165.59	179.74	69.21	-209.123979	-167.69	178.58	63.27	-209.780753

*a 括弧内は鏡像体であることを示す。

さらにモノエタノールアミンに水 2 分子を付加させて安定構造を計算した。ここではさらに多くの安定構造が求められるが、最安定なものから 6 個を図 3 に示した。最安定構造は β の値が MP2 で 62.8° でやはり gauche 構造である。図 4 にはこの **150** の構造に CO₂ を付加させた構造を示す。

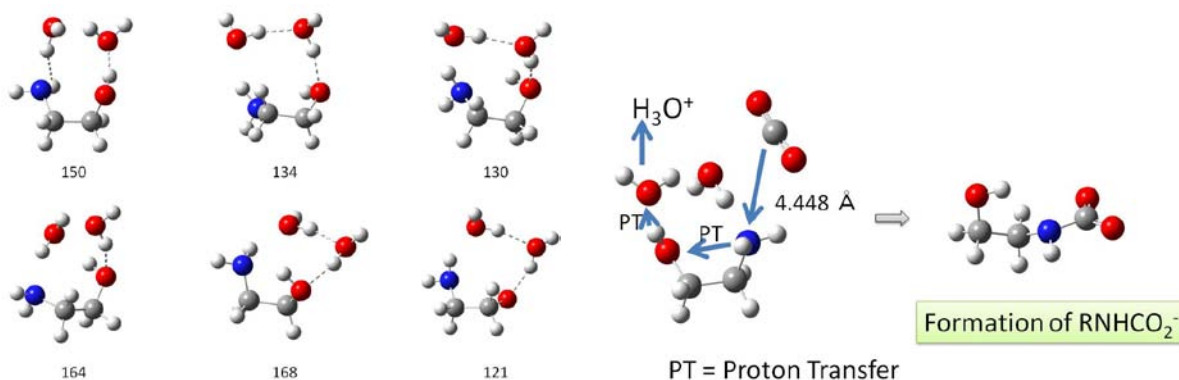


図 3 モノエタノールアミンと水 2 分子の構造

図 4 図 3 の構造に CO₂ を付加させたもの

ここで興味深いのは、**150** では水素結合の向きがメタノールアミン側の OH の H から H₂O の O の方へ向いていることである。このためプロトン移動により H₃O⁺ となりやすい構造を取っており、H₃O⁺ が脱離すると、N 原子上から O 原子上へのプロトン移動が起こり、CO₂ が N と結合を作ることにより、CO₂ の固定が起こると考えられる。他の構造では H₂O の H から OH の O への向きの水素結合となっている。

参考文献

[1] Shim, J. G. et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, 48, 2172-2178.

2P115

イオン液体中のイオン間ダイナミクスと
空間的及び動的不均一性に関する理論的研究

(分子科学研究所) ○石田 干城

Molecular Dynamics Study of Spatial and Dynamical Heterogeneities in Ionic
Liquids

(Institute for Molecular Science) ○Tateki Ishida

【序】

イオン液体は陽・陰イオンの組み合わせによって物理的・化学的にも興味深い多様な特性をみせる液体である。イオン液体の多様な特性には構造因子などに見られる含む静的な挙動に関するものや、緩和過程や動的不均一性などの動的な挙動がある。前者については陽イオン中の炭素鎖の長さに依存して構造因子の 1 \AA^{-1} 以下の領域に特徴的なピーク (low-k 又は low-q peak などと呼ばれる) が現れることが実験研究により報告されてきている。一方で後者の動的挙動については、通常液体では過冷却状態において出現する動的不均一性がイオン液体では室温で現れ得ることがシミュレーションによる研究から示唆されている。

構造因子中の low-k (又は low-q) peak はイオン間の長距離の相関によるものと考えられている。液体の構造としては長い炭素鎖を持った陽イオンを含むイオン液体中ではイオン種の凝集と分離が空間的に均一にはなっていない状態にあることが示唆される。動的不均一性については sub-diffusive region (regime) と呼ばれる 1 ps 後の領域から拡散領域へと移る時間領域において出現する動的挙動と言われる。例としてこの時間領域における non-Gaussian parameter と呼ばれる量を計算すると、その緩和過程はイオン液体では通常液体に較べて長く、時にはナノ秒オーダー以上にも及ぶ。これは動的不均一性の一つの特徴である。イオン液体中の構造の不均一性と動的不均一性とは互いに相関していると考えられるが、詳しいことはあまりよくわかっていない。

我々はこれまでに全原子モデルを用いたシミュレーションによりイオン液体の研究を進めてきた。特にイオン液体の性質を如実に表わす動的挙動に注目し、イオン液体の特性のコントロールという大きな目標に向けて研究を進めてきている。その際に鍵となるのは、イオン間の相互作用、すなわちイオン間ダイナミクスが動的挙動にどのように影響しているかを調べることであろう。

以下ではこれらの課題に対して行ったことに関して述べる。

【イオン間ダイナミクスと空間的及び動的不均一性についての理論的研究】

分子動力学シミュレーションによる手法を用い、イオン間ダイナミクス、及び動的不均一性に関する解析を行った。具体的には対象とするイオン液体の系として、モノカチオンを含む $[\text{C}_3\text{MIm}][\text{NTf}_2]$ と、ジカチオンを含む $[\text{C}_6(\text{MIm})_2][\text{NTf}_2]_2$ の2種類の系を選んだ。対象となるジカチオンの炭素鎖の長さはモノカチオンの2倍であり、また陽イオンの価数も2倍で、対比が容易であるのが系として選んだ理由である。シミュレーション結果から、各々のイオン液体中における陽イオンと陰イオンに関する中間散乱関数や、non-Gaussian parameter の計算を行った。これらの解析から、動的不均一性と空間的不均一性との関係について考察を行った。室温において両方のイオン液体は動的不均一性を示したが、特にジカチオンを含むイオン液体の方が顕著な動的不均一性を示した。陽イオンと陰イオンの寄与は同様なものではなく、イオンの大きさやイオン価数といったイオン種の特徴により大きく異なることが分かった。また中間散乱関数の解析より、動的不均一性は空間的な構造不均一性と強く相関することが示唆された。

【参考文献】

- (1) “Dicationic versus Monocationic Ionic Liquids: Distinctive Ionic Dynamics and Dynamical Heterogeneity”, T. Ishida, H. Shirota, *J. Phys. Chem. B*, vol. 117(4), pp.1136-1150 (2013).
- (2) “The Dynamical Properties on Ionic Liquids: Insights from Molecular Dynamics Study”, T. Ishida, In *Ionic Liquids - New Aspects for the Future*; Kadokawa, J., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, pp. 3-29 (2013).

2P116

SF-TDDFT 法による溶液内分子の最小自由エネルギー交差点の探索

(京大福井セ) ◯嶺澤 範行

Optimizing Minimum Free Energy Crossing Points in Solution:

A Spin-Flip TDDFT Approach

(FIFC, Kyoto Univ.) ◯Noriyuki Minezawa

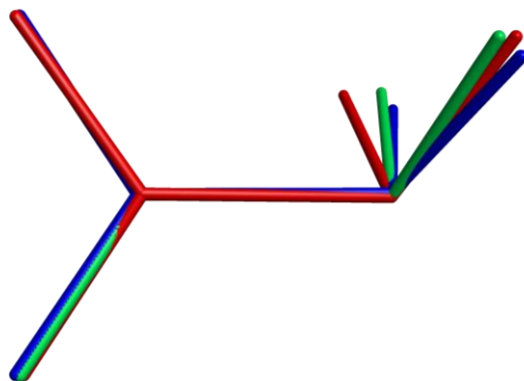
溶液内における分子の光化学反応を理解する上で、電子励起状態の自由エネルギー面は重要な知見を与える。自由エネルギーの極小点や反応経路、および自由エネルギー面の交差点は反応機構を特徴づける上で重要な役割を果たしている。特に、自由エネルギーの交差領域は、溶液内における無輻射過程を理解する上で重要である。そこで、気相中における円錐交差の探索のように電子相関を取り入れた精密な電子状態計算に加えて、溶媒効果を考慮した手法が求められる。

本研究では、線形応答自由エネルギー[1-3]と SF-TDDFT 法[4]を組み合わせ、自由エネルギーの交差点を探索する手法を開発した。まず、電子励起状態の記述として SF-TDDFT 法を採用した。SF-TDDFT 法は、三重項 ($S=1, M_S=1$) を参照系としてスピン反転励起を考えており静的電子相関を取り入れることが可能である。そのため、孤立系や溶媒和クラスターにおける S_0/S_1 の円錐交差を記述できることを過去に報告した[5-7]。さらに、溶媒効果を取り入れるため RISM-SCF 法を参照系とする線形応答自由エネルギーを導入した。その特徴として、(1) 励起状態の電子密度を反映した溶媒和構造が得られること、および (2) 非平衡自由エネルギーが核座標だけでなく溶媒和座標にあらわに依存した形をしていることが挙げられる。

計算は、GAMESS に実装されている SF-TDDFT 法および分岐面更新法[8]を用いた。テスト計算の結果として、エチレン分子の twisted-pyramidalized 型の交差を示した。溶媒の極性が強く

なるにつれ、 $\angle\text{C-C-H}$ が大きく、すなわち、水素原子移動の程度が小さくなっていることがわかる。これは、極性溶媒との相互作用により、分子内における構造ゆがみが溶液中では必要ないことを示唆している。

さらなる適用例については、当日発表する予定である。



エチレン分子の交差領域における分子構造
赤: 孤立系、緑: アセトニトリル溶液、青: 水溶液

参考文献

1. S. Yamazaki and S. Kato, J. Chem. Phys. **123**, 114510 (2005).
2. M. Higashi, S. Hayashi, and S. Kato, J. Chem. Phys. **126**, 144503 (2007).
3. T. Mori, K. Nakano, and S. Kato, J. Chem. Phys. **133**, 064107 (2010).
4. Y. Shao, M. Head-Gordon, and A. I. Krylov, J. Chem. Phys. **118**, 4807 (2003).
5. N. Minezawa and M. S. Gordon, J. Phys. Chem. A **113**, 12749 (2009).
6. N. Minezawa and M. S. Gordon, J. Phys. Chem. A **115**, 7901 (2011).
7. N. Minezawa and M. S. Gordon, J. Chem. Phys. **137**, 034116 (2012).
8. S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, J. Chem. Theory Comput. **6**, 1538 (2010).

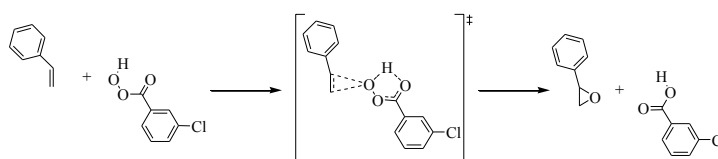
QM/MC/FEP 法を用いた Prilezhaev 反応に及ぼす溶媒効果の理論的研究

(山口大院・理工)○小川光博, 岩井志帆, 隅本倫徳, 堀憲次

Theoretical study on solvent effects of Prilezhaev reaction using QM/MC/FEP method

(Yamaguchi Univ.) ○Mitsuhiro Ogawa, Shiho Iwai, Michinori Sumimoto, Kenji Hori

【序】溶媒効果を量子化学的に評価するため、多種多様な手法の開発が進められている。我々は、化学反応における溶媒の影響を量子化学的に評価



Scheme 1. Prilezhaev Reaction of Alkene with mCPBA

するために、量子力学(Quantum Mechanics: QM) 計算を用いた Monte Carlo (MC)シミュレーション(QM/MC 法)に自由エネルギー摂動(Free Energy Perturbation: FEP)法を組み合わせた QM/MC/FEP 法の開発を行ってきた。この方法を、溶媒分子を反応基質として考慮した反応解析結果と共に用いることにより、多くの化学反応について、良好な結果を得てきた。^[1] 本研究ではトルエン、ジクロロメタン、アセトニトリル中におけるアルケン(スチレン)と m-クロロ過安息香酸(mCPBA)の Prilezhaev 反応に対してこの方法を適用した。更に、計算結果と我々が実測した値と比較することで、この反応における溶媒効果の詳細な検討を行った。

【計算方法】気相中における反応解析は、Gaussian09 プログラムを用いて B3PW91/6-311++G(d,p)レベルで行った。QM/MC 法は系のエネルギーを QM 計算により算出する方法である。QM/MC 法では、反応のある段階の溶質構造 A^i とその摂動構造 A^j についてそれぞれ (1)式に示されるエネルギー計算を行った。

$$\Delta E_{sol}^{i \rightarrow j} = (E_{total}^j - E_{total}^i) + (E_{solute}^j - E_{solute}^i) \quad (1)$$

ここで、 E_{total} は QM/MC 法により求めた系全体のエネルギー、 E_{solute} は気相中での溶質のエネルギー、 E_{sol} は溶媒和エネルギーである。(1)式より溶媒和エネルギー差 $\Delta E_{sol}^{i \rightarrow j}$ を算出する。

$$\Delta \Delta G_{sol}^{i \rightarrow j} = \Delta G_{sol}^j - \Delta G_{sol}^i = -k_B T \ln \left\langle \exp \left(-\frac{\Delta E_{sol}^{i \rightarrow j}}{k_B T} \right) \right\rangle \quad (2)$$

FEP 法を適用し、(2)式を用いて差溶媒和自由エネルギー $\Delta \Delta G_{sol}$ を求めた。^[2]

(2)式より得られた $\Delta \Delta G_{sol}$ を反応物から TS まで積算することにより溶媒中における反応の自由エネルギー変化 ΔG_{sol}^\ddagger を求めることが可能となる。

QM/MC/FEP 計算は、中央に溶質分子、周辺に溶媒分子を配置した液滴クラスタを用いて行なった。溶質分子は気相中での DFT 計算により最適化された反応物、遷移状態(TS)構造を用いた。FEP 計算に必要な反応物から TS 間の摂動構造は、極限的反應座標(IRC)計算により算出された構造を用いた。また、IRC 計算により得られた末端構造と反応物構造間は内部座標補間によって構造を用いた。得られた溶質構造に対し、液滴クラスタの体積、溶質分子の Van der Waals 体積、及び 298.15 K での溶媒分子の体積を考慮し、溶媒分子を重なり合わないようランダムに配置した。この液滴クラスタに NPT アンサンブル(298.15 K、1atm)下、ク

ラスタ構造 1 点に対し 40000 ステップのシミュレーションを行なった。各ステップでのエネルギーは PM3 レベルで算出した。算出したエネルギーの最初の 20000 ステップはエネルギーの平衡化のための計算として破棄し、残りの 20000 ステップでエネルギーを平均化し、(1)、(2)式により $\Delta G_{sol}^{\ddagger}$ を算出した。これを気相中の自由エネルギー $\Delta G_{gas}^{\ddagger}$ に加えることで溶媒中での活性化自由エネルギー $\Delta G_{cal}^{\ddagger}$ を算出した。また SCRF 計算も行い、両者の比較を行った。

【結果と考察】

Table 1. Theoretical and Experimental Activation Free Energies for Prilezhaev Reaction

model	solvent	$\Delta G_{gas}^{\ddagger}$	$\Delta G_{sol}^{\ddagger}$	$\Delta G_{cal}^{\ddagger}$	$\Delta G_{obs}^{\ddagger}$	$\Delta G_{scrf}^{\ddagger}$
0W	Acetonitrile		0.1	18.2	-	12.6
	Dichloromethane	18.1	-0.3	17.8	17.9	13.3
	Toluene		0.5	18.6	-	13.0
2W	Acetonitrile		2.7	21.7	22.1	14.6
	Dichloromethane	19.0	1.0	20.0	20.9	12.2
	Toluene		1.1	20.1	21.1	13.9

[unit: kcal mol⁻¹]

$\Delta G_{cal}^{\ddagger}$ および、SCRF 計算よって得られた $\Delta G_{scrf}^{\ddagger}$ 、実測された $\Delta G_{obs}^{\ddagger}$ を Table 1 に示す。ジクロロメタン中での $\Delta G_{scrf}^{\ddagger}$ は $\Delta G_{obs}^{\ddagger}$ と比べ 4.6 kcal mol⁻¹ 低い結果が得られた。同様に $\Delta G_{cal}^{\ddagger}$ は

$\Delta G_{obs}^{\ddagger}$ に比べ差が 0.1 kcal mol⁻¹ と実測に近い値が得られた。さらに、アセトニトリル、トルエン中では、 $\Delta G_{cal}^{\ddagger}$ は 18.2、18.6 kcal mol⁻¹ とそれぞれ計算された。また、今回用いた溶媒中における $\Delta G_{sol}^{\ddagger}$ の差は 0.5 kcal mol⁻¹ 以内であることから、Prilezhaev 反応は溶媒効果を受けにくい性質を持つと考えられる。一方、この反応で用いた市販の mCPBA は 25~30 重量%の水を添加されている。その影響を考慮するため、水分子を 2 つ配置した TS(2W) について検討を行った。Figure 1 には、このモデルおよび、水分子が関与しない構造 TS(0W) を示した。TS(2W) と水分子との相互作用エネルギーは、16.9 kcal mol⁻¹ と計算された。この結果は、反応溶液中に水が存在する場合、水が関与して反応が進む可能性を示している。反応物に対しても同様の計算を行ったところ、水 2 分子との相互作用エネルギーは 16.1 kcal mol⁻¹ であった。このことは、水 2 分子が水素結合により反応物を安定化することで、0W の反応より障壁を高くすることが予想される。TS(2W) モデルに対して QM/MC/FEP 計算を適用し、アセトニトリル、ジクロロメタン、トルエン中における溶媒効果を評価したところ $\Delta G_{cal}^{\ddagger}$ はそれぞれ 21.7、20.0、20.1 kcal mol⁻¹ と計算された。これらの結果は 0W の $\Delta G_{cal}^{\ddagger}$ より 1~2 kcal mol⁻¹ 高く計算された。 $\Delta G_{scrf}^{\ddagger}$ は $\Delta G_{obs}^{\ddagger}$ に比べ 7~9 kcal mol⁻¹ 低く、実測値と大きく異なるが、 $\Delta G_{cal}^{\ddagger}$ は実測値をよく再現している結果が得られた。反応物の安定性について、FEP 計算による差溶媒和自由エネルギー変化、0W モデルの他の溶媒に対する実測結果は、当日報告する。

【参考文献】

- [1] K. Hori, T. Yamaguchi, K. Uezu, M. Sumimoto., *J. Comput. Chem.*, **32**, 778 (2011)
 [2] R. W. Zwanzig, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1420 (1954)

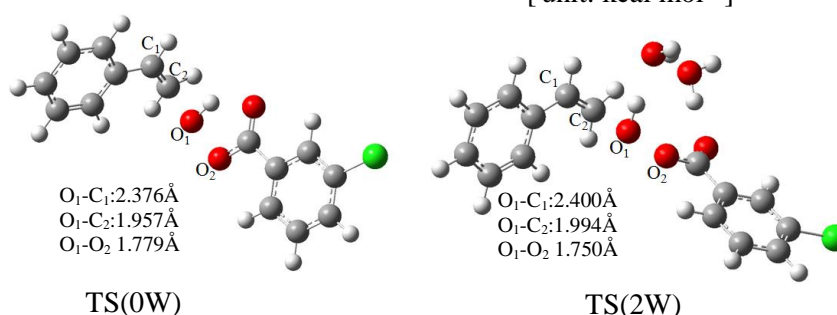


Figure 1. The TS structure of the 0W and 2W model

2P118

Ti(Pc)₂ および Ti(Pc)₂⁺ の分子構造と電子構造に関する理論的研究

(山口大院理工¹, 理研 AICS², 熊本大院自然³)

○隅本倫徳¹, 川島雪生², 堀憲次¹, 藤本齊³

Theoretical investigation on the molecular and electronic structures of Ti(Pc)₂ and Ti(Pc)₂⁺

(Yamaguchi Univ.¹, RIKEN AICS², Kumamoto Univ.³)

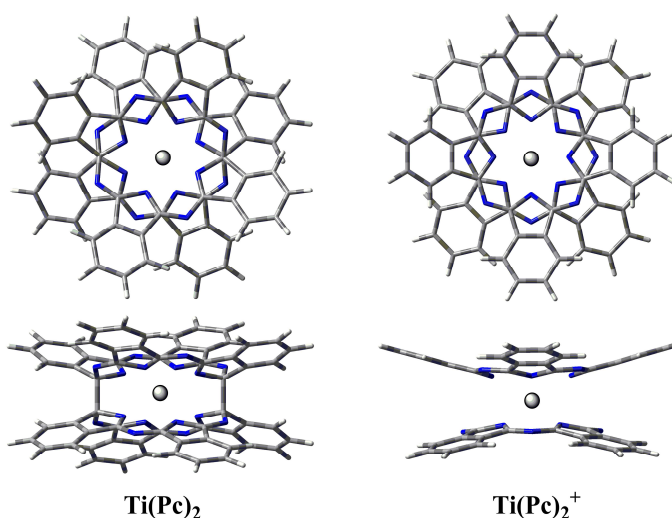
○Michinori Sumimoto¹, Yukio Kawashima², Kenji Hori¹, Hitoshi Fujimoto³

【序】

フタロシアニン(Pc)類は、クロロフィルやヘモグロビンと構造が似ていることから生態系のモデルとして注目され、また、化学的、熱的にも安定であることから機能性色素として古くから利用されてきた。これまで、金属フタロシアニンとしていろいろな化合物が合成されており、中心金属を変えることにより、その性質が変化することが知られている。通常、金属フタロシアニンは平面構造をしており、*D*_{4h} の分子対称性を持っている。

二つの Pc 環の中心に四価のチタン(Ti)が配位したチタンビスフタロシアニン(Ti(Pc)₂)は、Pc 環の間に C-C σ 結合を形成した特異的な *D*₂ 対称構造を持つ。一方、酸化された Ti(Pc)₂⁺ は、通常ビスフタロシアニン構造と同様の *D*_{4d} 対称構造を形成する (Scheme 1)。このように、酸化数が 0 → +1 へと変化すると、結合力の強いはずの二つの C-C σ 結合は切断される。

本研究では、Ti(Pc)₂ および Ti(Pc)₂⁺ の分子構造および電子構造について詳細な理論的解釈を与えることを目的とした。



Scheme 1.

【計算方法】

計算は Gaussian09 プログラムを使用した。最適化構造および相対エネルギーの算出には DFT 法を用いた。18 種類の汎関数 (B3LYP, B3PW91, B3P86, PBE1PBE, BHandHLYP, BPW91, BP86, M06, M06-2x, M06-HF, M06L, LC-BPW91, LC- ω PBE, CAM-B3LYP, B97D, ω B97, ω B97X, および ω B97XD) を使用し、計算手法を評価した。Ti の内殻電子を有効内殻ポテンシャル (ECP) で置

き換え、原子価軌道には LanL2DZ 基底関数を使用した。また、C, N, H には 6-311G(d)の基底関数を用いた。

【結果と考察】

Ti(Pc)₂ および Ti(Pc)₂⁺ に関して、18 種類の汎関数により D₂ および D_{4d} 対称構造の構造最適化を行い、本研究条件で用いるのに最適な計算手法を評価した。得られた結果の一部を Table 1 に示した。

Ti(Pc)₂ が D₂ 対称を持ち、Ti(Pc)₂⁺ が D_{4d} 対称構造を持つという実験結果と一致する計算結果が得られる汎関数は、B3PW91, PBE1PBE, M06, ωB97, LC-BPW91 であった。これらの中から、実測された構造パラメータを非常によく再現している PBE1PBE の最適化構造を本研究で使用することとした。

D₂ 対称構造で形成されている C-C σ 結合距離によるポテンシャルエネルギー曲線 (PEC) を Figure

1 に示した。Ti(Pc)₂ では、D₂ 対称が D_{4d} より 8.0 kcal/mol 安定であった。D₂ から D_{4d} へ構造変化する場合、活性化エネルギーは 37.6 kcal/mol と計算された。これらの結果から、Ti(Pc)₂ では条件や環境によって、D_{4d} 対称構造も生成する可能性があることを示唆している。一方、Ti(Pc)₂⁺ は、D_{4d} 対称が D₂ より 25.0 kcal/mol 安定であると計算された。また、PEC より二つの構造間にエネルギー障壁が見られないことから酸化された Ti(Pc)₂⁺ は D_{4d} 対称構造のみが存在すると考えられる。汎関数における計算手法の詳細な評価、軌道エネルギーおよび分子軌道などの解析については当日の発表で報告する。

Table 1. Relative energy differences (kcal/mol) between optimized geometries under D₂ and D_{4d} symmetries for Ti(Pc)₂ and Ti(Pc)₂⁺. The number of imaginary frequency is in parentheses.

Functional	Ti(Pc) ₂		Ti(Pc) ₂ ⁺	
	D _{4d}	D ₂	D _{4d}	D ₂
B3LYP	- (0)	4.0 (0)	- (0)	34.0 (1)
B3PW91	- (0)	-2.0 (0)	- (0)	28.1 (1)
PBE1PBE	- (0)	-8.0 (0)	- (0)	25.0 (1)
BHandHLYP	- (0)	-27.3 (0)	- (2)	22.3 (1)
BPW91	- (0)	14.1 (0)	- (0)	33.3 (1)
M06	- (0)	-6.5 (0)	- (0)	-0.2 (0)
LC-BPW91	- (2)	-74.3 (0)	- (0)	-9.2 (1)
B97D	- (0)	23.2 (0)	- (0)	0.0 (0)
ωB97	- (2)	-57.4 (0)	- (0)	2.9 (1)
ωB97X	- (2)	-46.5 (0)	- (2)	8.4 (2)
ωB97XD	- (0)	-28.6 (0)	- (2)	17.7 (1)

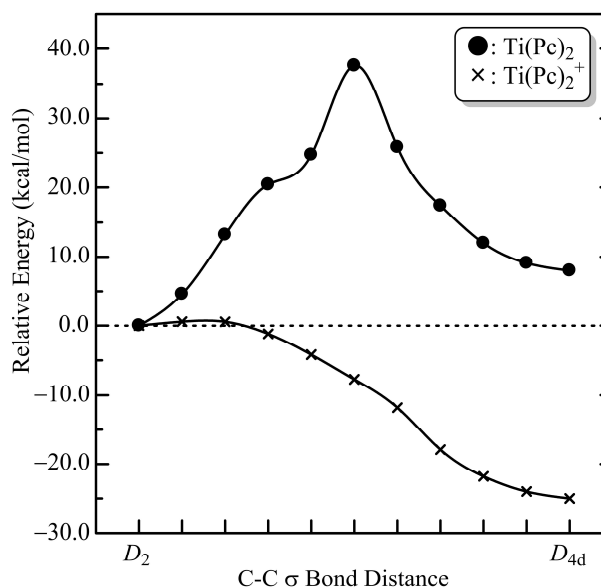


Figure 1. Potential energy curves for Ti(Pc)₂ and Ti(Pc)₂⁺.

白金ポルフィリン錯体における配位子効果と NMR スペクトルに関する量子化学的研究

(首都大院理工*、JST-CREST**) ○河村俊秋***、林賢太郎*、宮下智司*、
山下健一*、浅野素子*、杉浦健一*、阿部穰里***、波田雅彦***

Quantum-Chemical Calculations of ^{195}Pt -NMR Chemical Shifts in Pt-Porphyrins and the Effect of Ligands (Cl, Br, I, SCN)

(Tokyo Metropolitan Univ.*、JST-CREST**) ○Toshiaki Kawamura***, Kentaro Hayashi*, Satoshi Miyashita*,
Ken-ichi Yamashita*, Motoko Asano*, Ken-ichi Sugiura*, Minori Abe***, Masahiko Hada***

【緒言】 白金ポルフィリン化合物は燐光特性などに優れており、材料分野での研究が盛んに進められている。本研究で対象とする化合物は白金ポルフィリンを2個の軸配位子(Cl, Br, I, SCN)で修飾した6配位錯体化合物(図1)である。ヨウ素を除いて合成に成功しており、 ^{195}Pt -NMR 化学シフトが観測されている。これらの化合物の白金原子近傍の電子状態は軸配位子によって制御されるが、そのメカニズムを ^{195}Pt -NMR 化学シフトによって実験的・理論的に解析できると考えている。既に、SCNが配位した化合物の ^{195}Pt -NMR 化学シフトのみが、経験則である Hammett- σ 値との相関から外れることが実験で確認されている。本研究ではまだ合成されていない白金ポルフィリン錯体も含め ^{195}Pt -NMR 化学シフト、及び、分子軌道エネルギーと核磁気遮蔽定数の関係について量子化学的に検討した。さらに、これらの ^{195}Pt -NMR における相対論効果についても検討した。

【計算方法】 計算対象化合物は図1の *t*-ブチル基を水素原子に置き換えた分子である。計算方法はDFTであり、汎関数としてPBE0を用いた。基底関数として、Pt, NにTZ2P、L, L'にTZP、その他の原子にDZPのスレーター型関数をそれぞれ採用した。さらに ^{195}Pt -NMR には相対論効果を取り入れる必要があり、zeroth-order regular approximation (ZORA)法を用いた。分子構造を同レベルの計算法によって最適化し、得られた分子構造でNMR遮蔽定数を計算した。量子化学計算プログラムはAmsterdam Density Functional (ADF) programを用いた。

【核磁気遮蔽定数】 核磁気遮蔽定数はZORAを考慮したエネルギー $E_{\text{tot}}^{\text{ZORA}}$ から Ramsey の式により計算される¹⁾。

解析のため、核磁気遮蔽定数は、電子密度に由来する反磁性項 σ^{dia} 項と、電子の角運動量の応答に由来する常磁性項 σ^{para} 項、スピン軌道相互作用 σ^{SO} 項の3成分に分解する。

$$\sigma_{\text{tu}} = \sigma_{\text{tu}}^{\text{dia}} + \sigma_{\text{tu}}^{\text{para}} + \sigma_{\text{tu}}^{\text{SO}}$$

以下の結果では等方性項 $\sigma = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3$ を用いる。

【計算結果・考察】 ^{195}Pt -NMR化学シフトの実験値と計算結果の比較を表1、図2に示す。軸配位子LとL'を持つ化合物をL-L'と略記する。表1の Δ はCl-Clを基準とした ^{195}Pt -NMR化学シフトの変化である。

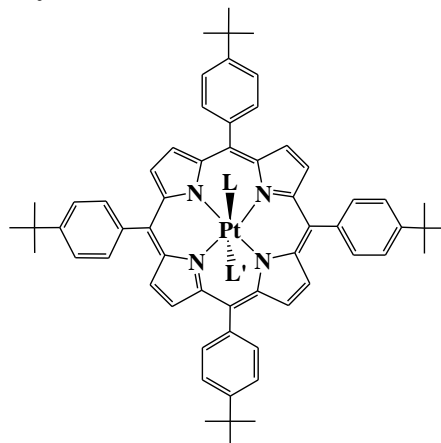


図1. 合成された白金ポルフィリン錯体
(L, L' = Cl, Br, I, SCN)

計算結果は実験値をよく再現しており、相対論と非相対論の比較から、Spin-Orbit(SO)項が重要であることが確認できる。

SCN-SCNについて、実験と同様に、Hammett則と $^{195}\text{Pt-NMR}$ 化学シフトの間に相関関係が見られないことが確認できた。この結果は、SCN-SCNにおいて、他のハロゲン配位子と異なる配位子効果が存在するであろうことを示唆する。

各化合物間の σ^{dia} 項はほぼ一定である。一方、 σ^{para} と σ^{SO} 項は配位子ごとに大きく変化しており、これらの項が配位子効果に關与する主要部分である。 σ^{para} 項の摂動論的表現は、磁氣的許容な遷移エネルギー(E_n-E_0)を分母に持つ。それゆえ、(E_n-E_0)を分子軌道エネルギー差 ΔE に置き換えた式を仮定することで解析を実施した²⁾。A, Bは任意定数である。

$$\sigma^{\text{para}} = \frac{A}{\Delta E} + B$$

図3に分子軌道エネルギー差 ΔE^{-1} と σ^{para} 項の関係を示す。SCN-SCNとI-Iの化合物は上式からやや外れているものの、概ね上式の関係を得ることが確認できた。この結果は、軸配位子の効果が σ^{para} 項を通して $^{195}\text{Pt-NMR}$ 化学シフトを変化させていることを示している。I-Iのズレは相対論効果に由来する σ^{SO} 項に起因していると考えられる。 σ^{para} 項は全体としては反遮蔽であるが、図3の結果は、 σ^{para} 項には ΔE に比例する遮蔽成分が含まれていることを示している。一方、相対論効果である σ^{SO} 項は全体として遮蔽項であり軸配位子が重原子であるほど σ^{SO} 項は高磁場シフトしている。本報告の $^{195}\text{Pt-NMR}$ は両者の効果によってコントロールされている。

表1. $^{195}\text{Pt-NMR}$ の実験値と計算結果の比較(ppm)

L-L'	non-relativistic			$\delta^{\text{calc.}}$	$\Delta^{\text{calc.}}$	relativistic				$\delta^{\text{calc.}}$	$\Delta^{\text{calc.}}$	$\delta^{\text{exptl.}}$	$\Delta^{\text{exptl.}}$
	σ^{dia}	σ^{para}	σ^{total}			σ^{dia}	σ^{para}	σ^{SO}	σ^{total}				
Cl-Cl	9405	-8377	1028	-178	0	9276	-9689	3005	2592	-1300	0	-294	0
Cl-Br	9404	-8145	1259	-408	-231	9275	-9483	3087	2879	-1588	-288	-621	-327
Cl-I	9406	-7736	1669	-819	-641	9278	-9025	3226	3479	-2187	-887	—	—
Br-Br	9403	-7901	1501	-651	-473	9274	-9251	3195	3218	-1927	-626	-966	-672
Br-I	9405	-7521	1883	-1033	-855	9277	-8802	3360	3836	-2545	-1244	—	—
I-I	9409	-7113	2295	-1445	-1267	9280	-8314	3539	4504	-3213	-1912	—	—
SCN-SCN	9406	-7775	1632	-781	-604	9278	-8972	2970	3275	-1984	-684	-1207	-913
PtCl_6^{2-}	9411	-8561	850	0	—	9283	-11385	3394	1291	0	—	—	—

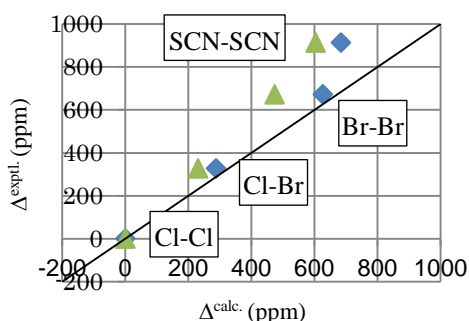


図2. $^{195}\text{Pt-NMR}$ の実験値と計算結果の比較

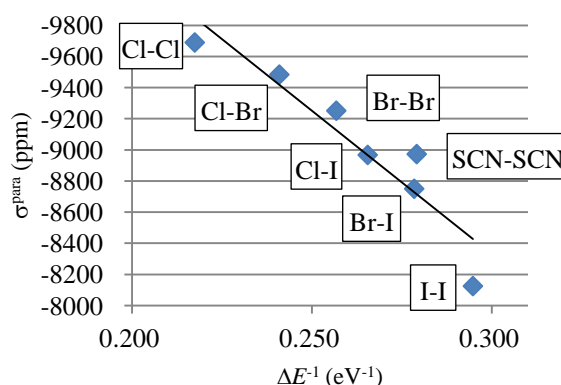


図3. σ^{para} 項(ppm)と軌道エネルギー $\Delta E^{-1}(\text{eV}^{-1})$ の関係

1) S. Wolff, T. Ziegler, E. van Lenthe, and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* 110, 7689, 1999

2) W. Nakanishi, S. Hayashi, Y. Katsura, M. Hada, *J. Phys. Chem. A*, 115(31), 8721–8730 (2011).